



**Patrícia Alexandra  
Costa Pereira Fresco**

**Estabilidade Térmica do PVC – Seleção de Aditivos**



**Patrícia Alexandra  
Costa Pereira Fresco**

## **Estabilidade Térmica do PVC – Seleção de Aditivos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, Ramo Química Analítica e Qualidade, realizada sob a orientação científica do Doutor Arnaldo José Carvalho Tomás, Engenheiro Químico da Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, Lda. e sob a coorientação da Professora Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho a todas as pessoas que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização e concretização do mesmo.

## **o júri**

presidente

**Professor Doutor Artur Manuel Soares da Silva**

Professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Professora Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira da Costa**

Professora auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

**Doutor Arnaldo José Carvalho Tomás**

Chefe da Divisão de Desenvolvimento da Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, Lda.

## **agradecimentos**

Este estágio curricular realizado na Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, Lda. (CIRES, Lda.) possibilitou o contato direto com a realidade, numa empresa líder no sector, e a aquisição de experiência e competências que certamente servirão de base a uma vida profissional futura.

Ao meu orientador da CIRES, Lda., Doutor Arnaldo Tomás pelo conhecimento partilhado, pela informação disponibilizada, pelo incentivo e apoio e pelas suas valiosas orientações.

À minha coorientadora da Universidade de Aveiro, Professora Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, pelo apoio, atenção, disponibilidade e pela sua valiosa orientação ao longo deste trabalho.

Ao Professor Doutor Artur Silva e à Professora Doutora Graça Neves pela sua disponibilidade, pelo apoio e pela partilha de conhecimentos.

À Eng.<sup>a</sup> Ana Caço e à Dr.<sup>a</sup> Celeste Azevedo pela colaboração na execução das análises térmicas e de UV-VIS e FTIR, respetivamente.

À Doutora Cristina Costa um especial obrigada pelos conhecimentos partilhados, pelo apoio sempre demonstrado e pela sua boa disposição.

A todos os analistas do Laboratório da CIRES, nomeadamente Irina, Lício, Lúcia, Lusmary, Paula e Sónia, pelos conhecimentos transmitidos, pelo excelente ambiente de trabalho, profissionalismo e simpatia.

A todos os colegas Estagiários da CIRES pelo companheirismo e por me fazerem sentir como parte integrante do grupo, em especial ao João Carvalhais pela pronta disponibilidade e colaboração prestadas ao longo desta etapa.

A todos os meus amigos pelos inesquecíveis momentos passados, pelo apoio, companheirismo e pela participação no meu desenvolvimento enquanto pessoa.

Aos meus pais, avó e irmã toda a minha gratidão e apreço, por serem o pilar da minha formação como pessoa, tanto a nível pessoal como profissional.

Ao meu namorado António pelo seu carinho, apoio, compreensão, incentivo e motivação.

A todos, os meus sinceros agradecimentos com muita consideração.

## **palavras-chave**

PVC; estabilidade térmica; estabilizantes; coestabilizantes.

## **resumo**

Atualmente, o poli(cloreto de vinilo) (PVC) é um dos termoplásticos mais utilizados no mundo. Porém, este polímero é termosensível, isto é, quando sujeito a altas temperaturas sofre degradação térmica. Como consequência da sua degradação térmica surge um amarelecimento e, posteriormente ocorre um abrupto escurecimento do polímero. O processamento do PVC exige temperaturas elevadas, pelo que a sua formulação requer o uso de estabilizantes térmicos. O mecanismo de ação dos estabilizantes térmicos previne ou atrasa a degradação progressiva da cadeia polimérica e a consequente alteração de coloração do polímero, mantendo as propriedades do produto final. No entanto, por vezes existe a necessidade de melhorar/reforçar o seu efeito e, como tal, são adicionadas complementarmente outras substâncias com propriedades estabilizantes, as quais atuam em sinergia com os sistemas de estabilizantes utilizados, que por esse motivo são designados coestabilizantes.

Deste modo, o presente trabalho, enquadrado num estágio curricular realizado na Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, CIREs Lda., teve como objetivo o estudo de substâncias que potenciem a ação de estabilizantes comerciais à base de carboxilatos de cálcio e zinco, de modo a obter PVC com um elevado tempo de degradação e simultaneamente com uma boa cor inicial. Este estudo demonstrou que a adição de algumas substâncias ao PVC, nomeadamente o citrato de trissódio anidro e o PVAc com grau de hidrólise 88% (elevado), pode trazer uma melhoria bastante significativa à estabilidade térmica do PVC, quer ao nível do tempo de degradação, quer ao nível da cor inicial. Este estudo também permitiu concluir que nem sempre o aumento da concentração de algumas substâncias, nomeadamente do citrato de trissódio anidro e do citrato de triamónio anidro, promove a estabilidade térmica, tendo sido verificado que existe uma concentração ótima para a qual a estabilidade do polímero é máxima.

**keywords**

PVC, thermal stability, stabilizers, costabilizers.

**abstract**

Currently, poly(vinyl chloride) (PVC) is one of the most valuable thermoplastics used in the whole world. However, PVC is a thermo sensitive polymer, i.e., when subjected to high temperatures it suffers thermal degradation. As a result of the thermal degradation, the material turns yellow and eventually darkens. Yet, processing PVC requires high temperature therefore, the use of thermal stabilizers is necessary in formulations. The mechanism of action of thermal stabilizers prevents, or delays, progressive degradation of the polymeric chain and the resulting discoloration of the polymer, maintaining the final product properties. However, sometimes there is a need to improve the mechanisms involved, thus other substances with stabilizing properties that act in synergy with the stabilizing systems are used, which are known as costabilizers.

This Master thesis was carried out at Companhia Industrial de Resinas Sintéticas (CIRES, Lda.) aims at studying substances that promote the stabilizing action of calcium/zinc carboxylates systems, to yield PVC with high degradation time and simultaneously with good initial color.

The results obtained have demonstrated that the addition of some substances to PVC, namely anhydrous tri-sodium citrate and PVAc with high degree of hydrolysis (88%), bring substantial improvement of PVC thermal stability, either in terms of degradation time as well as in what regards the initial color. Furthermore, it was also shown that for some substances the use of higher concentrations jeopardizes their performance as thermal stabilizer. Indeed, for anhydrous tri-sodium citrate and anhydrous tri-ammonium citrate an optimal concentration has been identified for which the polymer stability is maximum.





# Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas, Acrónimos e Símbolos	ix
CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
1.1. O PVC e a sua produção	2
1.2. Morfologia do PVC	4
1.3. Processamento do PVC	6
1.4. Características e Aplicações	9
1.5. A CIRES – Companhia Industrial de Resinas Sintéticas	11
1.6. Âmbito e Objetivo do trabalho	13
1.8. Organização da Tese	15
CAPÍTULO II	17
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Introdução	18
2.2. Mecanismo de polimerização por radicais livres	18
2.3. Defeitos estruturais	21
2.4. Degradação térmica	25
2.5. Ação dos estabilizantes	29
2.5.1. Estabilizantes à base de cálcio-zinco	30
2.5.2. Agentes (co)estabilizantes encontrados na literatura	35
CAPÍTULO III	37
SECÇÃO EXPERIMENTAL	37
3.1. Métodos de avaliação da estabilidade térmica do PVC	38
3.1.1. Aditivação e preparação das misturas de PVC	39
3.1.2. Metodologia para a produção de filmes	42
3.1.3. Determinação do tempo de degradação	44
3.1.4. Determinação da cor inicial	45
3.2. Técnicas de caracterização	48

3.2.1. Termogravimetria	48
3.2.2. Espectroscopia de UV-Vis	48
3.2.3. Espectroscopia FTIR	49
<b>CAPÍTULO IV</b>	<b>51</b>
<b>DISCUSSÃO DE RESULTADOS</b>	<b>51</b>
4.1. Avaliação da estabilidade térmica do PVC	52
4.2. Avaliação da estabilidade térmica do PVC S1200	57
4.2.1. Cor inicial e tempo de degradação – primeira série de resultados	57
4.2.2. Cor inicial e tempo de degradação – Segunda série de resultados	64
4.2.3. Métodos complementares de caracterização	70
4.3. Avaliação da estabilidade térmica do PVC S700	80
4.3.1. Determinação da cor inicial e da estabilidade térmica	80
4.3.2. Métodos complementares	87
4.4. Modos de ação do TNZ e do IL na estabilização do PVC	90
<b>CAPÍTULO V</b>	<b>93</b>
<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO</b>	<b>93</b>
5.1. Conclusão	94
5.2. Propostas de trabalho futuro	95
<b>CAPÍTULO VI</b>	<b>97</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>97</b>
6.1. Referências Bibliográficas	98
6.2. Documentos digitais	101
<b>APÊNDICES</b>	<b>103</b>
Apêndice A – Lista de aditivos encontrados na literatura	104
Apêndice B – Avaliação das condições experimentais para o método de determinação da cor inicial	108
Apêndice C – Avaliação das condições experimentais para o método de determinação do tempo de degradação	110
Apêndice D – Determinação da cor inicial de PVC da produção da Cires, LDA. e de empresas da concorrência	112

# Índice de Figuras

<i>Figura 1.1.</i> Distribuição do consumo mundial de PVC em 2013 <sup>[1]</sup> .....	2
<i>Figura 1.2.</i> Cloreto de vinilo (VCM) .....	3
<i>Figura 1.3.</i> Poli(cloreto de vinilo) (PVC) .....	3
<i>Esquema 1.4.</i> Diagrama genérico das etapas até à obtenção do PVC. ....	4
<i>Figura 1.5.</i> Imagem de microscopia eletrónica de varrimento do S-PVC (Passador, Pessan et al. 2006). ....	5
<i>Esquema 1.6.</i> Representação genérica dos constituintes de uma formulação de PVC e dos tipos de processamento finais (adaptado de Tomás (2009)). ....	6
<i>Figura 1.7.</i> Principais sectores do consumo mundial de PVC (Cires, 2007). ....	9
<i>Figura 1.8.</i> Vista aérea da CIREs, Lda. ....	11
<i>Figura 1.9.</i> Vista da entrada da CIREs, Lda. ....	11
<i>Esquema 2.1.</i> Etapa de iniciação: a) degradação do iniciador em radicais livres e b) ataque do iniciador ao monómero de cloreto de vinilo (adaptado de Stevens (1999)). ....	19
<i>Esquema 2.2.</i> Etapa de propagação: crescimento da cadeia polimérica envolvendo sucessivas adições de cloreto de vinilo (adaptado de Stevens (1999)). ....	19
<i>Esquema 2.3.</i> Transferência de cadeia (adaptado de Stevens (1999)). ....	20
<i>Esquema 2.4.</i> Terminação da cadeia: a) por dismutação e b) por combinação simples (adaptado de Purmová (2007)). ....	20
<i>Esquema 2.5.</i> Interações dipolo-dipolo entre as cadeias poliméricas (adaptado de Rodrigues (2007)). ....	21
<i>Figura 2.6.</i> Formação de irregularidades estruturais ao longo do processo de polimerização (Darricades-Ilauro, Michel et al. (1986)). ....	22
<i>Figura 2.7.</i> Representação esquemática com indicação da energia de dissociação de várias ligações da molécula de PVC (adaptado de (Endo 2002)). ....	23
<i>Esquema 2.8.</i> Reação de iniciação da degradação do PVC (adaptado de Starnes Jr (2002)). ....	25
<i>Esquema 2.9.</i> Degradação de defeitos estruturais: a) cloro alílico interno; b) cloro terciário; c) cloro cetolílico cis (Bacalogulu et al. (2001)). ....	26
<i>Esquema 2.10.</i> Mecanismo de desidrocloração do PVC: a) par iónico e b) quase iónico (Starnes Jr (2002)). ....	27

<i>Esquema 2.11.</i> Mecanismos de terminação das sequências de polienos: a) Condensação de Diels Arder e b) Formação de benzeno (Bacalogulu and Fisch 1994).....	28
<i>Esquema 2.12.</i> Reação do carboxilato de zinco com o ácido clorídrico (adaptado de Rodolfo and Mei (2007)). .....	30
<i>Esquema 2.13.</i> Reação de substituição do cloro alílico pelos grupos carboxilato de zinco (adaptado de Bacalogulu et al. (2001)).....	31
<i>Esquema 2.14.</i> Reação de eliminação do grupo éster por reação com o HCl (adaptado de Bacalogulu et al. (2001)).....	31
<i>Esquema 2.15.</i> Desidrocloração da cadeia polimérica, promovida pelo cloreto de zinco (adaptado de Bacalogulu et al. (2001)).....	32
<i>Esquema 2.16.</i> Efeito catalítico do HCl na desidrocloração (adaptado de Bacalogulu et al. (2001)). .....	32
<i>Esquema 2.17.</i> Conversão do carboxilato de cálcio em carboxilato de zinco (adaptado de Balköse et al. (2001)). .....	33
<i>Esquema 2.18.</i> Formação do complexo de carboxilato de zinco (adaptado de (Bacalogulu et al., 2001)). .....	33
<i>Esquema 2.19.</i> Mecanismos de atuação dos poliois: a) Reação com o ácido clorídrico e formação de um composto estável e b) Reação de substituição do cloro lábil, sob a influência catalítica dos iões zinco (adaptado de (Briggs and Wood, 1971, Zwifel et al., 2009)). .....	34
<i>Esquema 2.20.</i> Reação de hidrólise do PVA com formação de PVAc.....	35
<i>Figura 3.1.</i> Esquematização sucinta do planeamento experimental. ....	39
<i>Figura 3.2.</i> Sistema de filtração com bomba de vácuo. ....	40
<i>Figura 3.3.</i> Analisador Sartorius MA100H.....	40
<i>Figura 3.4.</i> Secador laboratorial. ....	41
<i>Figura 3.5.</i> Máquina de rolos laboratorial (two roll mill). ....	43
<i>Figura 3.7.</i> Representação esquemática das coordenadas de medição de cor CIE L* a* b* .....	47
<i>Figura 3.6.</i> Espectrofotómetro Minolta CM-3610d. ....	47
<i>Esquema 4.1.</i> Representação genérica do modo de atuação dos estabilizantes, nomeadamente estabilizantes à base de cálcio e zinco. ....	53
<i>Esquema 4.2.</i> Esquematização dos processos de seleção dos aditivos a serem testados.....	54
<i>Figura 4.3.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ para as aditificações de 500 ppm e para o branco.....	57
<i>Figura 4.4.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ para as aditificações de 2000 ppm e para o branco.....	57

<i>Figura 4.5.</i> Relação entre o rácio $W_i/Y_i$ e a concentração de TNZ e de TAC.....	58
<i>Esquema 4.6.</i> Proposta de reação do acetato de potássio com a cadeia polimérica. ....	60
<i>Figura 4.7.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ em função do tempo de degradação para os diferentes aditivos (concentração de aditivação no PVC de 500 ppm) e do branco. ....	61
<i>Figura 4.8.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ em função do tempo de degradação para os diferentes aditivos (concentração de aditivação no PVC de 2000 ppm) e do branco. ....	61
<i>Figura 4.9.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ em função da concentração de aditivo.....	65
<i>Figura 4.10.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ em função do tempo de degradação para as diferentes concentrações de aditivo TAC e do branco.....	66
<i>Figura 4.11.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ em função do tempo de degradação para as diferentes concentrações de aditivo TNZ e do branco.....	67
<i>Figura 4.12.</i> Progresso da cor dos provetes de PVC aditivado com as várias concentrações de TNZ ao longo do tempo de permanência da estufa. ....	68
<i>Figura 4.13.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ em função do tempo de degradação para as diferentes concentrações de aditivo IL e do branco. ....	69
<i>Figura 4.14.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ em função do tempo de degradação para as diferentes concentrações de aditivo IH e do branco.....	69
<i>Figura 4.15.</i> Termogramas dos filmes de PVC obtidos sob atmosfera de azoto e velocidade de aquecimento de 10°C/min: a) branco e PVC aditivado com IL e TNZ (ambos 250 ppm); b) PVC aditivado com as várias concentrações de TNZ (250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm).....	71
<i>Figura 4.16.</i> Derivadas dos termogramas dos filmes de PVC obtidos através dos termogramas representados na Figura 4.15.: a) branco e PVC aditivado com IL e TNZ (ambos 250 ppm); b) PVC aditivado com as várias concentrações de TNZ (250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm).....	73
<i>Figura 4.17.</i> Espectros normalizados de absorvência UV-Vis para os diferentes provetes: a) Branco, PVC aditivado com 250 ppm de IL e provete de PVC aditivado com 250 ppm de TNZ; b) PVC aditivado com 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm de TNZ.....	76
<i>Figura 4.18.</i> Espectros de IV normalizados obtidos para os provetes de PVC: a) Espectros obtidos por pastilha de KBr e por técnica de refletância total atenuada para o PVC aditivado com 250 ppm de IL; b) Espectros obtidos por refletância total atenuada para o branco, o PVC aditivado com TNZ e IL (ambos com concentrações de 250 ppm). ....	78
<i>Figura 4.19.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ para as aditivações de 500 ppm e para o branco. ....	81
<i>Figura 4.20.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ para as aditivações de 2000 ppm e para o branco. ....	81
<i>Figura 4.21.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ em função do tempo de degradação para os diferentes aditivos (concentração de aditivação no PVC de 500 ppm) e do branco. ....	83

<i>Figura 4.22.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ em função do tempo de degradação para os diferentes aditivos (concentração de aditivação no PVC de 2000 ppm) e do branco.....	83
<i>Figura 4.23.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ em função da concentração de aditivo. ....	84
<i>Figura 4.24.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ em função do tempo de degradação para as diferentes concentrações de aditivo IL e do branco.....	85
<i>Figura 4.25.</i> Representação do rácio $W_i/Y_i$ em função do tempo de degradação para as diferentes concentrações de aditivo TNZ e do branco.....	86
<i>Figura 4.26.</i> Termogramas dos filmes de PVC obtidas em atmosfera de azoto, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min: a) branco e PVC aditivado com IL (250 ppm) e TNZ (250 e 500 ppm); b) derivadas obtidas através dos termogramas representados em a).....	87
<i>Figura 4.27.</i> Espectros de absorvência UV-Vis para os diferentes provetes: a) Branco, PVC aditivado com 250 ppm de IL e provete de PVC aditivado com 250 ppm de TNZ; b) PVC aditivado com 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm de TNZ.....	89
<i>Esquema 4.28.</i> Reação de eliminação do álcool terciário presente na estrutura do TNZ. ....	91
<i>Esquema 4.29.</i> Interação do PVA com o PVC através de pontes de hidrogénio (adaptado de Rodrigues 2007). ....	92
<i>Figura 7.1.</i> Progresso da cor da amostra de referência e das várias réplicas de PVC S1200.....	110
<i>Figura 7.2.</i> Progresso da cor da amostra de referência e das várias réplicas de PVC S700.....	111

# Índice de Tabelas

<i>Tabela 1.1.</i> Principais propriedades físico-químicas do PVC (Cires, 2007). .....	3
<i>Tabela 1.2.</i> Morfologia do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão (adaptado de Silva and Góis (2013) e Pauwels (2004)). .....	5
<i>Tabela 2.1.</i> Constante de Transferência para o monómero (CM) (adaptado de (Endo 2002)). .....	23
<i>Tabela 2.2.</i> Principais defeitos estruturais responsáveis pela ocorrência do cloro lábil no PVC (Rodolfo and Mei 2007). .....	24
<i>Tabela 3.1.</i> Características e concentrações dos (co)estabilizantes utilizados na aditivação do PVC. ....	41
<i>Tabela 3.2.</i> Formulação utilizada no processamento de PVC S700. ....	42
<i>Tabela 3.3.</i> Formulação utilizada no processamento de PVC S1200. ....	42
<i>Tabela 3.4.</i> Condições do processamento das misturas de PVC S700 e S1200 na máquina de rolos. ....	43
<i>Tabela 3.5.</i> Evolução da cor dos provetes para avaliação da estabilidade térmica da referência S700. ....	45
<i>Tabela 3.6.</i> Condições de ensaio para a prensagem do PVC S1200 e do PVC S700. ....	46
<i>Tabela 4.1.</i> Representação dos (co)estabilizantes em estudo e das suas respectivas estruturas moleculares. ....	56
<i>Tabela 4.2.</i> Tempos de degradação das amostras de PVC preparadas com diferentes aditivos em duas concentrações (500 e 2000 ppm) e branco. ....	59
<i>Tabela 4.3.</i> Tempos de degradação e respectivas velocidades máximas de perda de massa para as várias amostras de PVC. ....	74
<i>Tabela 4.4.</i> Bandas de absorção de diferentes grupos funcionais presentes nos provetes de PVC (adaptado de (Rajendrana and Sivakumar, 2008, Xiao et al., 2008, Pandi and Jayaraman, 2001) ). ....	79
<i>Tabela 4.5.</i> Tempos de degradação do branco e das amostras de PVC preparadas com diferentes aditivos em duas concentrações (500 e 2000 ppm). ....	82
<i>Tabela 7.1.</i> Diferentes substâncias com propriedades estabilizantes encontrados na literatura, respetivos resultados na estabilidade térmica do PVC e respetivas referencias bibliográficas. ...	104
<i>Tabela 7.2.</i> Determinação da cor inicial da amostra de referência e das várias réplicas utilizando a formulação Cires para o S1200. ....	108

<i>Tabela 7.3.</i> Determinação da cor inicial da amostra de referência e das várias réplicas utilizando a formulação Cires para o S700. ....	109
<i>Tabela 7.4.</i> Determinação da Cor inicial para o S1200 e para o S70-16 (Shin-Etsu).....	112
<i>Tabela 7.5.</i> Determinação da Cor inicial para o S700, S58-02 (Shin-Etsu) e Solvin 258 RR (concorrência). ....	112



# Lista de Abreviaturas, Acrônimos e Símbolos

**ABS** – Acrilonitrilo-butadieno-estireno

**CIRES** – Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, Lda.

**CPE** – Poli(etileno) clorado

**C<sub>M</sub>** – Constante de transferência para o monômero

**DOA** – Adipato de di-2-etilo-hexilo

**dTG** – Termogravimetria derivada

**E-PVC** – PVC produzido por emulsão

**EDC** – Dicloroetano

**EVA** – Etileno acetato de vinilo

**FTIR** – Espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier

**IH** – PVAc com grau de hidrólise de 72,5%

**IJ** – PVAc com grau de hidrólise de 45%

**IL** – PVAc com grau de hidrólise de 88%

**IUPAC** – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês “*International Union of Pure and Applied Chemistry*”)

**phr** – Partes por cem de resina (do inglês “*per hundred resin*”)

**ppm** – Partes por milhão (do inglês “*parts per million*”)

**PVAc** – Poli(álcool vinílico) parcialmente hidrolisado

**PVC** – Poli(cloreto de vinilo)

**S-PVC** – PVC produzido por suspensão

**Stripping** – Dessorção

**VCM** – Monômero de cloreto de vinilo

**VICIR-E** – E-PVC comercialmente registrado pela CIREs, LDA.

**VICIR-S** – S-PVC comercialmente registrado pela CIREs, LDA.

**Vicir® S700** – PVC de baixo peso molecular comercialmente registrado pela CIREs, LDA.

**Vicir® S1200** – PVC de alto peso molecular comercialmente registrado pela CIREs, LDA.

**TAC** – Citrato de triamônio anidro

**TGA (ou TG)** –Termogravimetria

**Tonf** – tonelada-força

**TNZ** – Citrato de trissódio anidro

**UV-VIS** – Espectroscopia de ultra-violeta/vísivel

**WI** – Índice de brancura (do inglês “*Whiteness Index*”)

**YI** – Índice de amarelecimento (do inglês “*Yellowness Index*”)

**μm** – Micrómetros

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

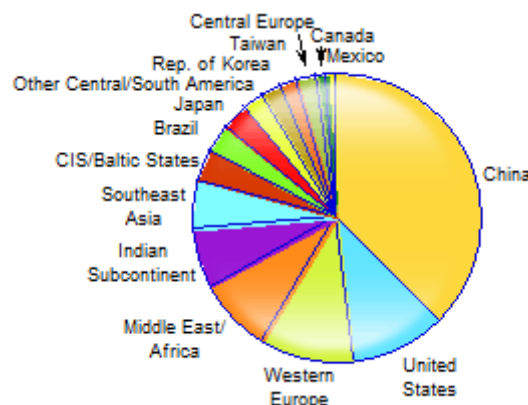
### **Resumo**

Neste capítulo será realizada uma breve redesenha histórica do poli(cloreto de vinilo), desde a sua descoberta, a sua produção industrial até às suas aplicações finais. Para além disso, será feita uma breve apresentação da CIRES, Lda.

Por último, serão apresentados os objetivos deste trabalho.

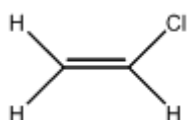
## 1.1. O PVC e a sua produção

O poli(cloreto de vinilo) foi descoberto acidentalmente, em pelo menos duas ocasiões diferentes. Inicialmente, em 1838, Henry Victor e, mais tarde em 1872, Eugen Baumann observaram a formação de um pó branco ao expor o cloreto de vinilo, num recipiente fechado, à luz solar durante vários meses. No início do século XX, a Alemanha demonstrou interesse na utilização do PVC em produtos comerciais. No entanto esta ideia foi abandonada devido às dificuldades encontradas no seu processamento. Foi então que em 1926, Waldo Semon, da B. F. Goodrich (empresa americana de polímeros), desenvolveram um método que permitiu processar e tornar o PVC bastante flexível, que consistia em misturar o PVC com o fosfato de tricresilo ou com o ftalato de dibutilo (plastificantes) (Purmová, 2007). No entanto, debateram-se com uma baixa estabilidade térmica. Este problema foi posteriormente superado com o desenvolvimento de uma série de compostos organometálicos e sais baseados principalmente em chumbo, cádmio, bário, zinco, cálcio e estanho, com propriedades estabilizantes quando adicionados ao PVC, prevenindo assim a sua degradação térmica. Assim não tardou que o PVC conquistasse o mercado industrial. A II Guerra Mundial proporcionou um grande impulso tecnológico, permitindo um rápido crescimento da produção de PVC. Em 2007, o consumo mundial excedeu os 25 milhões de toneladas de PVC (Cires, 2007). No entanto, este consumo tem vindo a sofrer um aumento significativo e em 2013, o consumo de PVC, a nível mundial, atingiu os 39,3 milhões de toneladas<sup>[1]</sup>. Atualmente na Europa, o seu consumo é de 7,1 milhões de toneladas por ano, com um crescimento gradual anual de cerca de 2-3%<sup>[2]</sup>. A Figura 1.1. ilustra, aproximadamente, a distribuição de consumos mundiais de PVC em 2013.

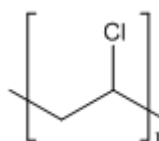


**Figura 1.1.** Distribuição do consumo mundial de PVC em 2013<sup>[1]</sup>.

O poli(cloreto de vinilo) (Figura 1.3.), com nomenclatura IUPAC policloroeteno, é um homopolímero obtido através da polimerização do cloreto de vinilo (Figura 1.2.) usado como monómero e designado VCM. Este polímero é um termoplástico que contém em massa, 57% de cloro e 43% de eteno (carbono e hidrogénio). O fato do PVC apresentar uma baixa dependência do eteno (derivado do petróleo), quando comparado com outros plásticos, constitui uma mais-valia, uma vez que o cloreto de sódio é uma matéria-prima de fonte natural. Na Tabela 1.1. encontram-se algumas propriedades físico-químicas do PVC.



**Figura 1.2.** Cloreto de vinilo (VCM)

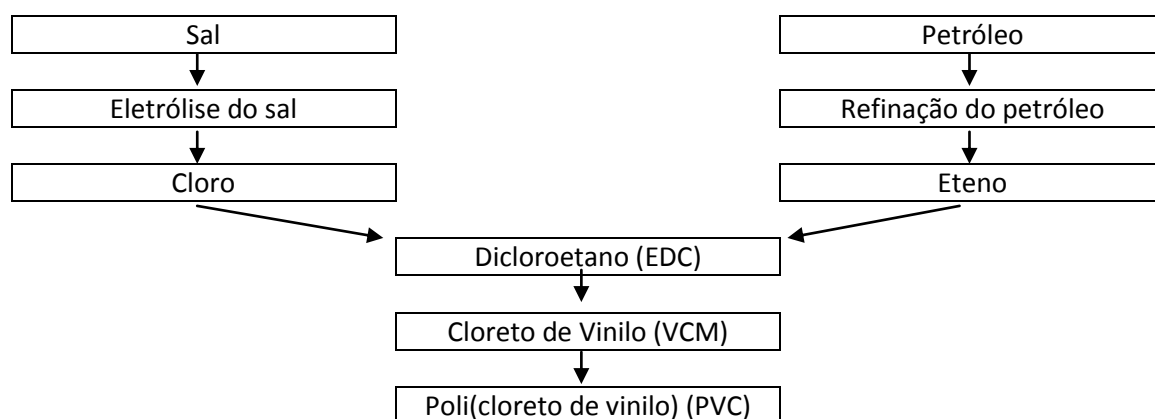


**Figura 1.3.** Poli(cloreto de vinilo) (PVC)

**Tabela 1.1.** Principais propriedades físico-químicas do PVC (Cires, 2007).

Propriedades	
Massa Molecular (g/mol)	40 000 a 100 000
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,39
Índice de refração	1,53 – 1,56
Temperatura de fusão (°C)	273
Temperatura de transição vítrea (°C)	78 – 86
Cristalinidade (%)	5 – 15

As propriedades do polímero final dependem diretamente do tipo de fabrico do PVC. No Esquema 1.4. é ilustrado de forma sintetizada as etapas até à obtenção do PVC.



**Esquema 1.4.** Diagrama genérico das etapas até à obtenção do PVC.

Inicialmente ocorre a produção de cloro, através da eletrólise do sal de gema, e a refinação do petróleo, através do qual é obtido o eteno. Da reação do cloro com o eteno obtém-se o dicloroetano, que se decompõe a altas temperaturas (pirólise) originando o cloreto de vinilo (VCM). Finalmente, o PVC é obtido através de uma reação de polimerização, onde ocorre a associação de moléculas de cloreto de vinilo. O mecanismo envolvido será aprofundado na secção 2.2.

### 1.2. Morfologia do PVC

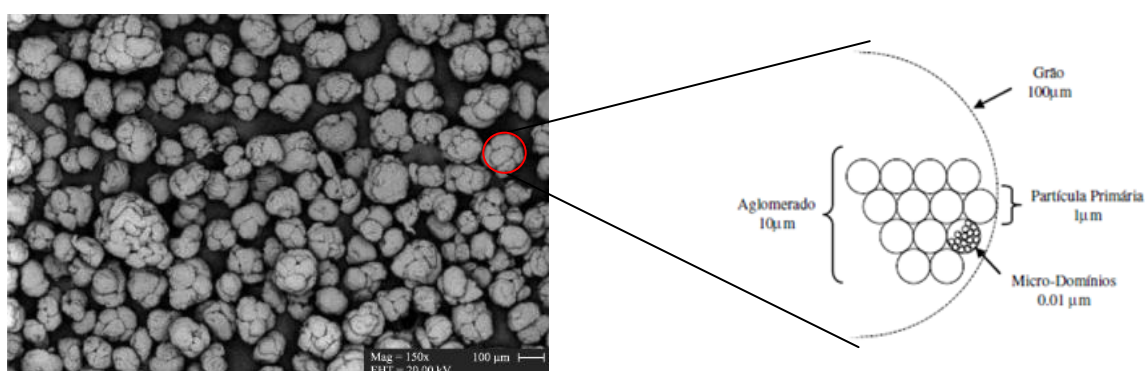
Todos os polímeros atualmente produzidos em larga escala exigem determinados procedimentos de controlo, os quais têm por finalidade assegurar a aceitabilidade técnica do produto por parte dos clientes.

O sucesso do PVC depende em grande parte da estrutura do seu grão ou morfologia. A morfologia das partículas que constituem o PVC influencia fortemente o seu processamento e consequentemente as propriedades físicas do produto final (Xie et al., 1991).

O cloreto de vinilo comercial é polimerizado por um mecanismo de radicais livres, mas a forma final do grão depende exclusivamente do tipo de processo utilizado sendo os mais comuns a suspensão, a emulsão ou a massa. Destes três tipos, a suspensão é o processo de produção de PVC que predomina comercialmente. Como tal, e como o estudo efetuado neste trabalho é

respeitante ao PVC obtido pelo processo em suspensão, a descrição da morfologia dos grãos de PVC irá ser restrita a este tipo de PVC (S-PVC).

O S-PVC apresenta-se na forma de grãos de pequena dimensão (pó) de diâmetro da ordem dos 50 a 200  $\mu\text{m}$  (Figura 1.5.). Cada grão possui uma estrutura granular hierárquica, que define também a sua porosidade interna. No interior destas partículas existem aglomerados de pequenas partículas na faixa de 1  $\mu\text{m}$ , designadas por “partículas primárias”. Assim, o volume vazio criado por estas estruturas confere uma elevada porosidade à resina, permitindo a incorporação de aditivos ao PVC, por meio da ocupação desse volume livre (Pauwels, 2004).



**Figura 1.5.** Imagem de microscopia eletrônica de varrimento do S-PVC (Passador, Pessan et al. 2006).

Na Tabela 1.2. encontra-se resumida a formação da estrutura granular hierárquica dos grãos de PVC obtidos através do processo de polimerização em suspensão.

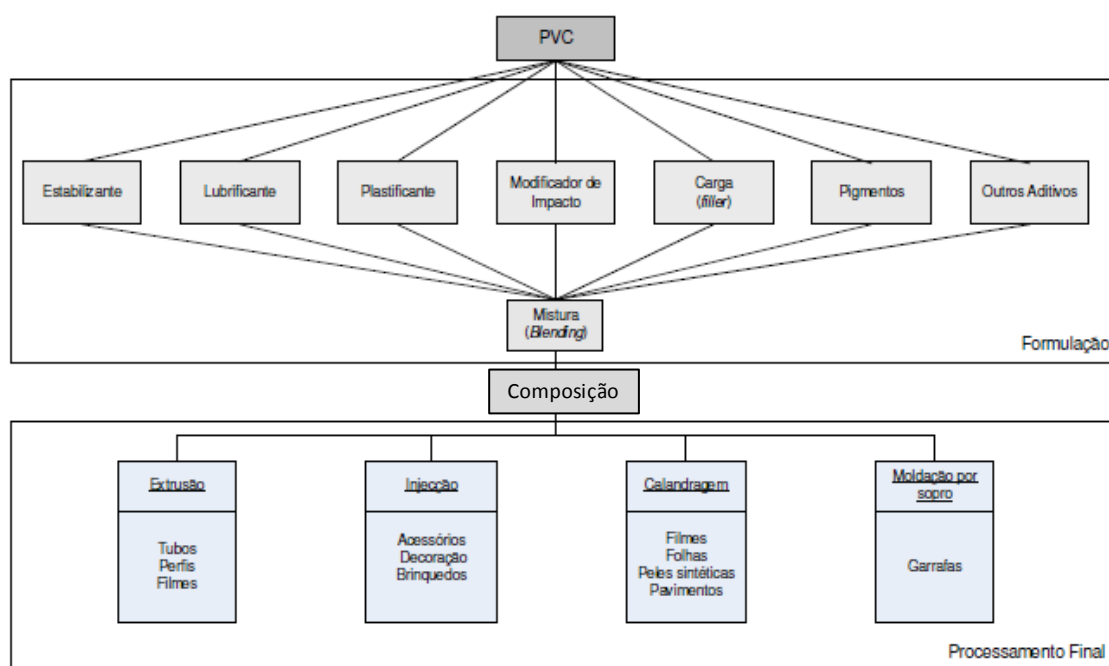
**Tabela 1.2.** Morfologia do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão (adaptado de Silva and Góis (2013) e Pauwels (2004)).

Estrutura	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Descrição
Gotas de monómero	5 - 200	Monómero disperso na fase aquosa contínua durante a polimerização em suspensão.
Micro-domínios	0,01 - 0,02	Agregação dos macrorradicais e macromoléculas precipitados.
Domínios	0,1 - 0,2	Agregação de microdomínios (núcleo da partícula primária). Formados a partir de condições especiais (precipitação da fase aquosa ou deformação a quente).
Partículas primárias	0,6 - 0,8	Formadas pela precipitação do polímero a partir do monómero durante a reação de polimerização.
Aglomerados de partículas primárias	2 - 10	Formados durante a reação de polimerização pela adesão de partículas primárias.
Partículas finais	50 - 200	Grãos de fluxo livre formados após a polimerização. Uma partícula contém aproximadamente 1 milhão de partículas primárias.

### 1.3. Processamento do PVC

O PVC possui uma enorme versatilidade devido ao elevado teor em cloro presente na sua estrutura, o que o torna extremamente polar, aumentando a sua afinidade e permitindo a incorporação de uma gama de aditivos elevada, nomeadamente a adição de plastificantes. Estes conferem ao PVC propriedades não só físico-químicas como também mecânicas diferentes selecionadas em função da aplicação final, variando desde artigos flexíveis aos rígidos. De facto, o desempenho do produto final depende em grande parte do tipo de PVC utilizado (Zhao and Courtney, 2009).

O PVC resultante do processo de aditivação e da homogeneização com os aditivos convencionais ao seu processamento é, por norma, designado por composição. Uma formulação típica geralmente compreende os seguintes aditivos: o plastificante, o estabilizante térmico, o lubrificante, o modificador de impacto, a carga e outros aditivos (Zhao and Courtney, 2009) (Wilkes et al., 2005). A título ilustrativo, no Esquema 1.6. encontra-se uma representação esquemática dos aditivos por norma utilizados na formulação do PVC e os diferentes tipos de processamento.



**Esquema 1.6.** Representação genérica dos constituintes de uma formulação de PVC e dos tipos de processamento finais (adaptado de Tomás (2009)).



O polímero base é geralmente selecionado tendo em conta o processo de fabrico e a sua massa molecular. Geralmente, o PVC de baixo peso molecular possui uma reduzida quantidade de aditivos, designadamente plastificante e lubrificante, contrariamente ao PVC de alto peso molecular que possui um forte teor em plastificante, dado o produto final ser de natureza flexível e, deste modo, possuir uma aplicação final diferente da do PVC de baixo peso molecular (Tomás, 2009).

O lubrificante tem como função a melhoria do escoamento durante o processamento do polímero e pode ser classificado como externo ou interno. Os lubrificantes internos possuem uma maior compatibilidade com o polímero, devido à sua elevada polaridade, dispersando-se facilmente na matriz polimérica, diminuindo assim a fricção no interior desta durante o processo de fusão. Por sua vez, os lubrificantes externos, dado que apresentam uma baixa polaridade, migram para a superfície do polímero, reduzindo deste modo a aderência do PVC às partes metálicas do equipamento durante o seu processamento. Geralmente, os lubrificantes utilizados são mistos (Patrick, 2005).

Os plastificantes de maior importância são compostos que possuem parâmetros de solubilidade semelhantes ao polímero, que quando adicionados ao PVC facilitam o seu processamento e aumentam a sua flexibilidade. Os plastificantes mais usuais são ésteres com cadeias de carbono na gama C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, como por exemplo: ftalatos, adipatos e fosfatos; e a sua escolha determina as características do produto final, tais como: flexibilidade *versus* rigidez, resistência à chama, compatibilidade com a utilização final (Mark and Bikales, 2003).

Os modificadores de impacto destinam-se à melhoria das propriedades finais e ao tipo de acabamento. Tratam-se geralmente de borrachas acrílicas e copolímeros como etileno-acetato de vinilo (EVA), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) ou poli(etilenos) clorados (CPE). A modificação de impacto é conseguida através da incorporação de domínios de borracha na matriz do polímero (Burgess, 1982).

As cargas ("*filler*") têm como objetivo primordial a redução do custo da formulação como é o exemplo de cargas de enchimento, que pretendem reduzir o teor em polímero. No entanto, podem também conduzir a alterações de propriedades mecânicas tais como a rigidez, a resistência à abrasão e à compressão e a estabilidade dimensional. Vulgarmente as cargas são de natureza mineral, como o carbonato de cálcio, que é um dos mais usuais (Mark and Bikales, 2003).

Os estabilizantes possuem como função a melhoria da estabilidade térmica do PVC e consistem em substâncias altamente reativas que, na presença de reações de eliminação, substituem os cloros instáveis da matriz de PVC. Também desempenham um papel na neutralização do HCl, prevenindo a oxidação da cadeia polimérica (Wilkes et al., 2005). Os estabilizantes, nomeadamente os estabilizantes à base de carboxilatos de zinco e cálcio, são amplamente discutidos neste trabalho pelo que na secção 2.5. serão novamente abordados e será explicado detalhadamente o seu modo de atuação no PVC.

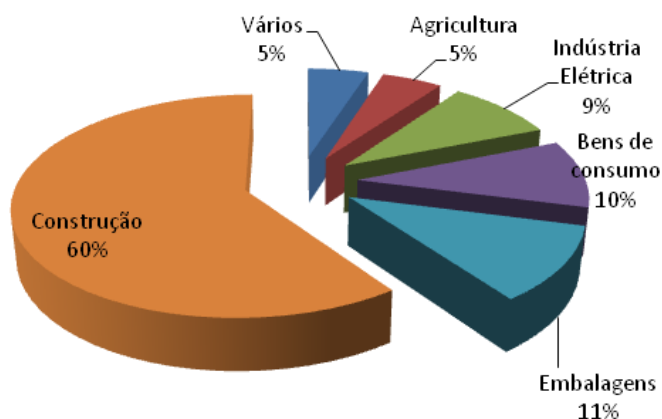
Outros aditivos que poderão ser utilizados na formulação de PVC incluem os pigmentos, os agentes anti-estáticos, os antioxidantes, os biocidas, os agentes de expansão, os agentes de anti-brilho, o negro de fumo, os retardantes de chama, etc. (Mark and Bikales, 2003, Burgess, 1982).

No que concerne o processamento, tal como ilustrado no Esquema 1.6., este poderá envolver a utilização de diferentes técnicas tais como a extrusão, a injeção, a calandragem e a moldação por sopro. No entanto, o PVC pode também ser processado a nível laboratorial através de máquinas de rolos (*two roll mill*) ou de extrusoras de fuso simples ou duplo. As máquinas de rolos são extensivamente utilizadas a nível laboratorial para avaliar o comportamento da composição de PVC, visto que permitem a seleção de várias condições operatórias, possibilitando, deste modo, reproduzir de uma forma genérica os diferentes tipos de processamento (Zhao and Courtney, 2009). Como tal, neste trabalho foi utilizada uma máquina de rolos para o processamento da composição de PVC.

O processamento final da composição de PVC envolve elevadas temperaturas e tensão de corte num processo denominado por “gelificação”. Neste processo ocorre inicialmente a formação de um gel homogéneo, onde a interação partícula-partícula é praticamente inexistente, devido à destruição dos aglomerados de partículas até à sua estrutura elementar (partículas primárias). Com a aplicação progressiva de calor, tipicamente entre 150 e 200°C, e tensão de corte, ocorre a fusão do polímero e as partículas primárias são destruídas, dando lugar a uma fase contínua razoavelmente homogénea. A partir deste ponto, existe uma elevada interação molecular que concede características viscoelásticas, permitindo, deste modo, a moldagem no produto final (Alves and Junior, 2006).

## 1.4. Características e Aplicações

A grande versatilidade do PVC (explicada anteriormente na secção 1.3.) aliada a outras vantagens que serão referidas mais adiante permitem que o PVC seja utilizado numa grande gama de produtos industriais nos sectores de construção, embalagem, transporte, farmacêutico e calçado (Figura 1.7.).



**Figura 1.7.** Principais sectores do consumo mundial de PVC (Cires, 2007).

Para além da capacidade de adsorver plastificantes, entre outras já referidas anteriormente, o PVC possui ainda uma série de características que tornam o seu uso comercial e industrial muito vantajoso, entre as quais a sua elevada durabilidade (não se degrada, nem se dilui em água) e o seu elevado tempo médio de vida útil (dependendo da finalidade da sua aplicação). Estas características tornam, deste modo, uma mais-valia a sua aplicação em bens duráveis<sup>[3]</sup>. Para além de tempos de vida úteis elevados, o PVC possui um elevado ponto de inflamação (cerca de 150 vezes superior à madeira), uma vez que os átomos de cloro existentes na molécula de PVC são lábeis e, por isso, podem facilmente ser removidos da cadeia polimérica. Após a sua saída forma-se um carbocatião no carbono que continha o átomo de cloro e consequentemente o hidrogénio do carbono adjacente contribui para a formação de uma dupla ligação entre os carbonos. Assim, com a eliminação de hidrogénio da cadeia polimérica, verifica-se a redução do poder calorífico do material e consequentemente da velocidade de propagação da chama (*"flame poisoning"*)<sup>[3]</sup>. Deste modo, e dado que o PVC é um bom isolante térmico, eléctrico e acústico, o seu uso é apropriado para isolamento e protecção de fios e cabos eléctricos, eléctrodos, forros e revestimentos residenciais<sup>[3]</sup>.

Outra vantagem do PVC tem a ver com o fato de ser estável e quimicamente inerte, possuindo assim uma elevada resistência a ácidos e a bases o que torna viável a sua utilização na indústria hospitalar, alimentícia e industrial. Deste modo, a embalagem de PVC preserva as propriedades organoléticas do produto embalado. Para além destas características, o PVC possui também propriedades de barreira, isto é, possui uma baixa permeabilidade ao oxigénio e ao gás carbónico, o que permite a sua aplicação na indústria alimentar<sup>[3]</sup>.

Relativamente ao processo de reciclagem, o PVC é facilmente reciclável pois além de ser um termoplástico, os átomos de cloro presentes na sua constituição atuam como um marcador nos produtos de PVC. Assim, é possível separar os resíduos de produtos produzidos à base de PVC de outros plásticos no lixo sólido urbano, permitindo facilidade na sua separação e posterior reciclagem<sup>[3]</sup>.

Todas estas características fazem com que o PVC seja um dos polímeros mais consumido no mundo.

### 1.5. A CIRES – Companhia Industrial de Resinas Sintéticas

A CIRES, Lda., sediada em Estarreja, foi fundada em 1960, e surgiu como uma excelente oportunidade para consolidar a indústria de plásticos em Portugal. Nas Figuras 1.8. e 1.9. encontram-se as vistas aérea e da entrada da CIRES, Lda., respetivamente.



**Figura 1.8.** Vista aérea da CIRES, Lda.



**Figura 1.9.** Vista da entrada da CIRES, Lda.

Em 1963, a CIRES iniciou a produção do monómero de cloreto de vinilo (VCM) e de poli(cloreto de vinilo) em suspensão (S-PVC), cuja marca registada é VICIR-S. Só mais tarde, em 1982, iniciou a produção de poli(cloreto de vinilo) em emulsão para pastas (E-PVC), comercialmente registado como VICIR-E (Callapez, 2010).

Tratando-se de um projeto pioneiro no fabrico de materiais termoplásticos em Portugal, a CIRES surgiu associada a duas conceituadas empresas japonesas, a SHIN-ETSU Chemical Co. (empresa líder no mercado mundial da tecnologia de fabrico de PVC em suspensão) e a MITSUI (grupo comercial e financeiro, que assegura a exportação do PVC produzido pela CIRES, que excedia as necessidades de consumo em Portugal) (Callapez, 2010).

O consumo de PVC avizinhava-se com um grande potencial e de importância futura pelo que o sucesso da CIRES não tardou, tendo vindo desde aí a desenvolver um aumento da produção e da produtividade. Atualmente, a atividade da empresa baseia-se apenas na produção de PVC dos

tipos suspensão e emulsão, com uma capacidade de produção de cerca de 200 kt/ano de S-PVC e cerca de 15 kt/ano de E-PVC (Callapez, 2010).

A CIRES mantém a sua presença regular em vários países da União Europeia, no entanto o mercado preferencial da empresa é o mercado Ibérico, onde vende cerca de 80% da sua produção. A CIRES está também presente no mercado das composições de PVC comumente designadas por “Compostos de PVC”, do inglês “PVC composts”, sendo detentora de 100% do capital de duas empresas: a Previnil, sediada em Alverca, e a Cygsa, com sede em Logroño, Espanha.

Tratando-se a CIRES de uma empresa atenta às necessidades e satisfação do cliente, a estabilidade da produção é assegurada pela supervisão das condições do processo de produção e por meio de análises químicas laboratoriais de produtos acabados e semi-acabados. No âmbito do processo de controlo da qualidade, as análises são realizadas às várias colheitas produzidas ao longo de todo o dia. Dada a sua preocupação e necessidade em corresponder às normas da qualidade, a empresa obteve em 1993 a Certificação da Qualidade NP EN ISSO 9000 e, mais tarde em 2008, a Certificação da Qualidade NP EN ISO 9001 (Cires, 2007).

Para além do controlo da qualidade, a CIRES também tem uma elevada preocupação com a Segurança e o Meio Ambiente: em 2002 obteve a Certificação Ambiental ISO 14001 e, em 2008, a Certificação de Segurança e Saúde Ambiental pelo normativo internacional de referência OSHSAS 18001 (Cires, 2007).

## **1.6. Âmbito e Objetivo do trabalho**

O PVC é um dos termoplásticos mais utilizados no mundo, no entanto é termosensível, isto é, uma vez exposto a elevadas temperaturas sofre degradação molecular. Tendo em conta que a utilização do PVC nas diferentes aplicações industriais implica o seu processamento, o qual envolve geralmente o uso de elevadas temperaturas, na ordem dos 140-180°C, bem como tensões de corte elevadas, a sua estabilidade molecular é comprometida. Como consequência da sua degradação molecular surge um amarelecimento do polímero e, posteriormente ocorre um escurecimento. A sua instabilidade molecular está relacionada com a presença de átomos de cloros lábeis existentes na sua estrutura e com defeitos estruturais formados durante a polimerização por radicais livres, os quais dão origem à formação de estruturas de polienos na cadeia polimérica, devido à eliminação de HCl, quando o polímero é exposto a altas temperaturas.

A fim de minimizar este problema podem ser adicionados ao PVC aditivos com propriedades estabilizantes que melhorem a sua estabilidade e, deste modo, atrasem a sua degradação térmica. A ação dos estabilizantes é remover ou desativar os grupos de cloro lábeis, prevenindo a oxidação da cadeia polimérica. Deste modo, o estabilizante térmico atua no controlo da formação de HCl, evitando que o processo de degradação atinja um estado que comprometa o desempenho do produto final. Assim, este mecanismo de ação dos estabilizantes previne ou atrasa a degradação progressiva da cadeia polimérica e a consequente alteração de coloração do polímero, mantendo as suas propriedades.

Deste modo, o presente trabalho, enquadrado num estágio curricular realizado na Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, CIRES S.A., teve como objetivo a seleção de substâncias que melhorem a estabilidade térmica do PVC de forma complementar com estabilizantes comerciais à base de estearatos de cálcio e zinco. Pretende-se que a adição destas substâncias ao polímero proporcione uma boa cor inicial (inibindo ou atrasando a formação de polienos) e, simultaneamente um elevado tempo de degradação (inibindo ou atrasando a desidrocloração, através da neutralização do HCl).

## 1.7. Estratégia de trabalho

Tendo em vista o principal objetivo deste trabalho, foi realizada inicialmente uma pesquisa bibliográfica, onde foram analisados vários estudos sobre a eficiência na estabilidade térmica de várias substâncias com propriedades estabilizantes, quando adicionadas ao PVC. Seguidamente procedeu-se à seleção das substâncias mais promissoras, tendo como base a sua eficiência, o seu custo e as algumas propriedades físico-químicas. A referida seleção encontra-se em mais detalhe na secção 4.1.

As substâncias selecionadas foram utilizadas na preparação de diferentes composições utilizando dois grades de PVC, Vicir® S1200 (alto peso molecular) e Vicir® S700 (baixo peso molecular), tendo sido utilizados diferentes níveis de aditivação.

A estabilidade térmica das amostras preparadas foi avaliada através de dois métodos internos da CIREs, Lda.: o método da determinação da cor inicial e o método da determinação do tempo de degradação. De modo a garantir reprodutibilidade e exatidão dos métodos e dos resultados, foi realizada uma avaliação das condições experimentais destes dois métodos com base numa amostragem de cinco réplicas. Salienta-se que o método da determinação da cor inicial para o *grade S700* não se encontrava implementado. Assim, tendo em conta as condições experimentais para a determinação da cor inicial do *grade S1200*, procedeu-se a uma série de ensaios com a finalidade de ajustar as melhores condições de processamento do *grade S700*, de forma a garantir um bom processamento das composições de PVC e simultaneamente obter melhores valores de índices de cor inicial. A avaliação das condições experimentais dos métodos e o ajuste das mesmas, para o caso do S700, encontram-se nos apêndices B e C.

Por fim, de modo a melhor compreender o mecanismo de ação dos (co)estabilizantes selecionados em sistemas de cálcio e zinco, as amostras de PVC mais representativas foram analisadas por termogravimetria, refletância difusa UV-VIS e espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier.



## 1.8. Organização da Tese

O presente trabalho encontra-se organizado em seis capítulos.

**Capítulo I – Introdução:** apresenta-se um enquadramento do objeto em estudo e do objetivo a ser alcançado, assim como a importância do seu estudo.

**Capítulo II – Revisão Bibliográfica:** são utilizadas fontes bibliográficas, tais como artigos científicos e obras de autores de referência. Após esta pesquisa, é realizado um trabalho de levantamento e uma síntese das opiniões dos autores.

**Capítulo III – Metodologia:** procede-se a uma explicação acerca das diferentes composições de PVC bem como das condições às quais foram submetidas. São também detalhados os métodos utilizados na avaliação da estabilidade térmica do PVC.

**Capítulo IV – Apresentação e Discussão dos Resultados:** são apresentados os resultados obtidos ao longo do trabalho. À medida que os resultados são apresentados, é realizada uma discussão dos mesmos, numa tentativa de uma melhor compreensão. Foi realizado um esforço no sentido de relacionar, sempre que possível, os resultados obtidos com a literatura.

**Capítulo V – Conclusões e Sugestões de trabalho de futuro:** é apresentado um balanço de todos os resultados alcançados e apresentados, sendo também identificadas e descritas algumas perspectivas de trabalho futuro que aparentam ser mais pertinentes após a realização deste trabalho.

**Capítulo VI – Bibliografia:** as referências bibliográficas citadas ao longo deste trabalho encontram-se organizadas por ordem alfabética. Os documentos digitais acedidos ao longo deste trabalho encontram-se organizados por ordem numérica.

**Capítulo VII – Anexos:** encontra-se descrita informação complementar relativa a alguns assuntos abordados ao longo do trabalho.



# **CAPÍTULO II**

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **Resumo**

Neste capítulo é explicada a polimerização por radicais livres e os defeitos na cadeia polimérica subjacentes a este processo. Também é explicado detalhadamente como ocorre o processo de desidrocloração, através dos respectivos mecanismos de reação. Por último, é explicado o mecanismo de atuação dos estabilizantes cálcio-zinco na estabilidade térmica do PVC.

## 2.1. Introdução

O processo de polimerização por radicais livres do PVC origina defeitos estruturais na sua cadeia polimérica, e consequentemente estes podem desencadear a desidrocloração do PVC, a qual se traduz no escurecimento do polímero. A fim de controlar e minimizar a formação do HCl são adicionados estabilizantes à matriz de PVC. No entanto, por vezes os estabilizantes necessitam de outros aditivos que potenciem o seu efeito, designados por coestabilizantes.

## 2.2. Mecanismo de polimerização por radicais livres

A polimerização do cloreto de vinilo é maioritariamente realizada utilizando as técnicas de polimerização em suspensão e emulsão, as quais utilizam água como fase contínua. Normalmente, os processos são descontínuos, onde os reatores são alimentados com o cloreto de vinilo (VCM), iniciadores e agentes de suspensão/emulsão e outros aditivos.

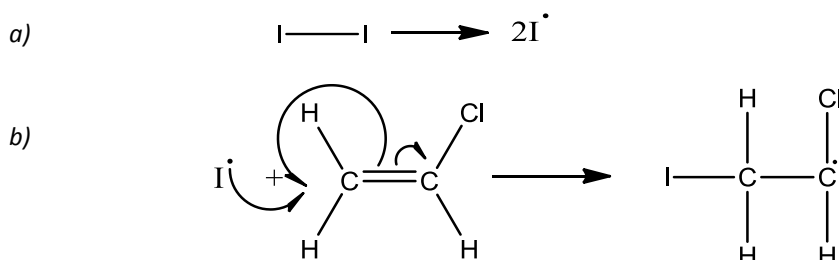
Nos reatores de polimerização, o VCM encontra-se finamente dividido, suspenso em água sob uma forte agitação (no caso do fabrico de S-PVC) ou emulsionado, sob agitação mais moderada, por ação de adjuvantes diversos designados por tensioativos (no caso do fabrico de E-PVC).

No processo de polimerização por suspensão, o tamanho médio das gotas é de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , dentro de uma gama de 5-200  $\mu\text{m}$  como referido anteriormente, sendo a suspensão continuamente agitada e mantida a temperatura constante, geralmente entre 50 e 75  $^{\circ}\text{C}$  (Pauwels, 2004, Burgess, 1982) .

A polimerização realiza-se em reatores em modo descontínuo, envolvendo três etapas: inicialmente há adição do iniciador da reação, em seguida ocorre a reação de polimerização e por último é realizada a descarga do polímero. A velocidade de reação de polimerização depende essencialmente da quantidade de iniciador utilizado em cada partida. A composição da carga inicial da partida e a temperatura à qual ocorre a reação irá influenciar a qualidade e o tipo (*grade*) de PVC produzido. De salientar que a operação se dá por terminada sem que uma parte de VCM tenha sido polimerizada (Burgess, 1982). Assim, como o VCM tem propriedades tóxicas, não pode ser libertado para o ambiente nem permanecer no produto (o PVC deve conter menos de 1 grama de VCM por tonelada). Por esse motivo o VCM que não reagiu na polimerização é

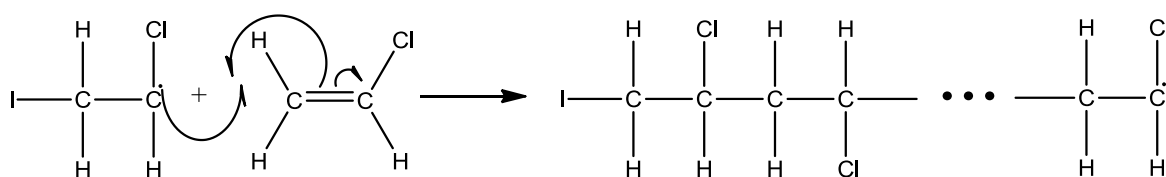
separado do polímero de PVC, através de um processo denominado “stripping” e a água é separada por centrifugação (Burgess, 1982).

Em termos do mecanismo reacional, a polimerização do cloreto de vinilo é uma reação de adição de radicais livres em cadeia (poliadição), que engloba uma série de etapas interrelacionadas (iniciação, propagação, transferência de cadeia para o monómero e terminação) (Purmová, 2007). Na etapa de iniciação, a polimerização é iniciada na fase monómero pela presença de um iniciador. Inicialmente dá-se a decomposição do iniciador em radicais livres e, em seguida, ocorre a adição de um monómero a um radical livre para formar uma espécie ativa em crescimento (centro ativo ao qual se irão ligar sucessivamente novas moléculas de cloreto de vinilo) (Stevens, 1999). O Esquema 2.1. mostra a etapa de iniciação.



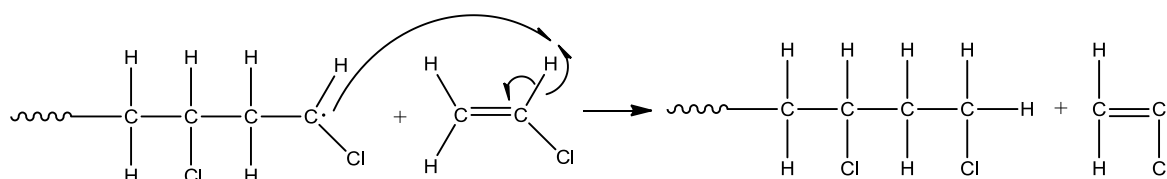
**Esquema 2.1.** Etapa de iniciação: a) degradação do iniciador em radicais livres e b) ataque do iniciador ao monómero de cloreto de vinilo (adaptado de Stevens (1999)).

Na propagação, ocorre a adição sucessiva de moléculas do monómero cloreto de vinilo, permitindo deste modo o crescimento da cadeia polimérica (Esquema 2.2.) (Stevens, 1999).



**Esquema 2.2.** Etapa de propagação: crescimento da cadeia polimérica envolvendo sucessivas adições de cloreto de vinilo (adaptado de Stevens (1999)).

A etapa de transferência de cadeia para o monómero interrompe a propagação da cadeia, permitindo, deste modo, controlar o peso molecular do polímero. Esta reação baseia-se na transferência de um átomo de hidrogénio do monómero para a macromolécula, tornando-se assim a molécula do monómero num radical (Esquema 2.3.) (Stevens, 1999).

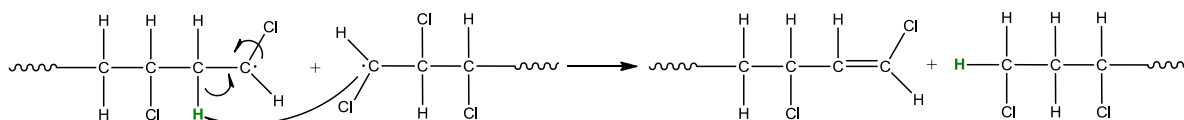


**Esquema 2.3.** Transferência de cadeia (adaptado de Stevens (1999)).

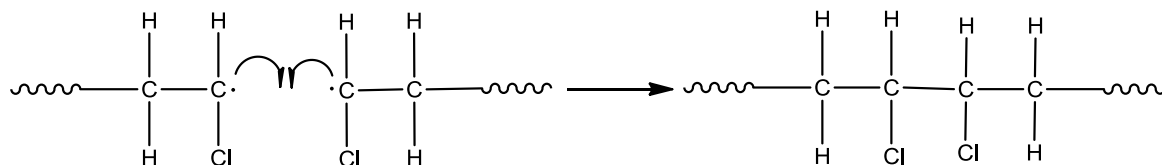
A terminação da cadeia pode ocorrer de duas maneiras diferentes (Purmová, 2007):

- Por dismutação: ocorre a transferência de um átomo de hidrogénio de uma espécie ativa para outra com formação de ligação dupla numa delas.
- Por combinação simples: ocorre a combinação de duas macromoléculas simples.

a)

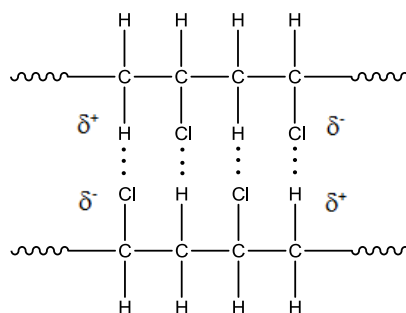


b)



**Esquema 2.4.** Terminação da cadeia: a) por dismutação e b) por combinação simples (adaptado de Purmová (2007)).

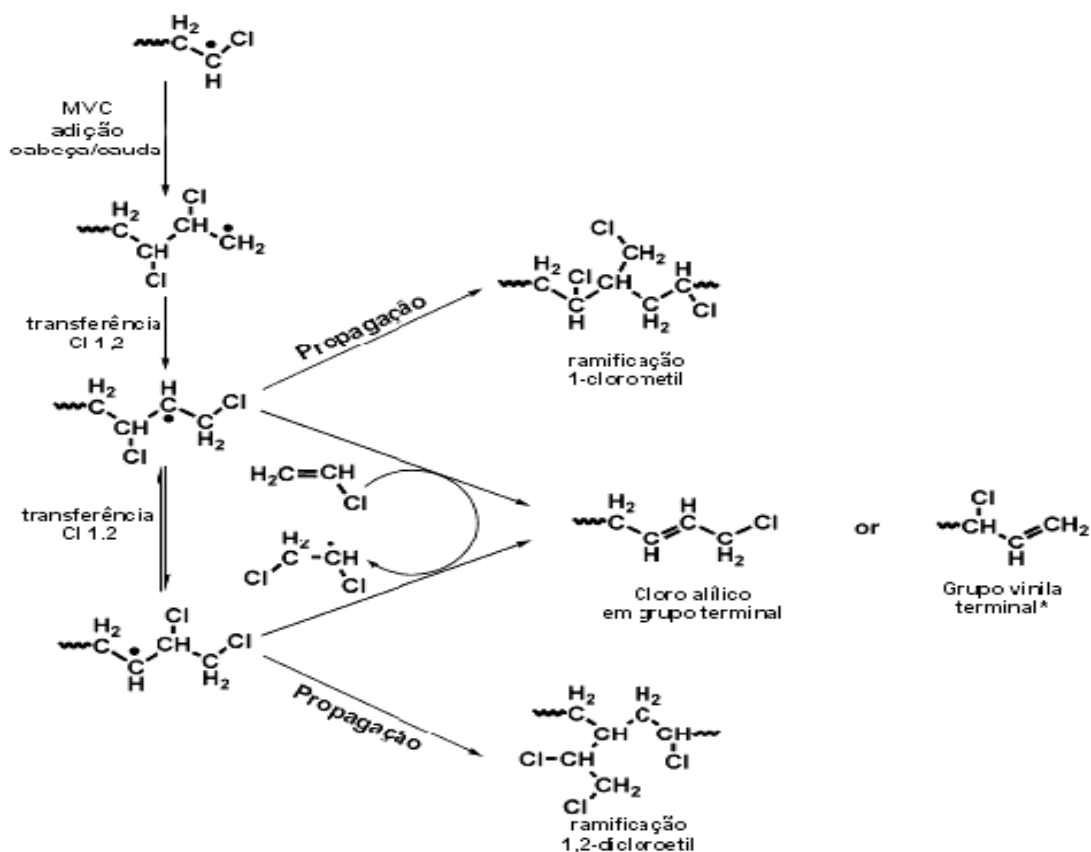
Após a polimerização, as cadeias de PVC formadas estabelecem interações fortes entre elas, envolvendo interações do tipo de Van Der Waals, bem como do tipo dipolo-dipolo. Neste último caso, estas resultam na formação de uma matriz, tal como pode ser observado no Esquema 2.5. (Rodrigues, 2007).



**Esquema 2.5.** Interações dipolo-dipolo entre as cadeias poliméricas (adaptado de Rodrigues (2007)).

## 2.3. Defeitos estruturais

A polimerização convencional do cloreto de vinilo é acompanhada por reações laterais não desejadas que comprometem a estrutura linear ideal do PVC, resultando em irregularidades estruturais. Por um lado, a sucessiva adição “cabeça-cabeça” de monómeros produz diferentes tipos de ramificações, entre as quais ramificações de etilo e metilo, bem como grupos terminais cloroalílicos, por outro, os defeitos estruturais também podem resultar da transferência de átomos de cloro de forma inter ou intramolecular (Darricades-Ilauro et al., 1986). Na Figura 2.6. encontra-se esquematizada a formação de possíveis irregularidades estruturais formadas ao longo do processo de polimerização.



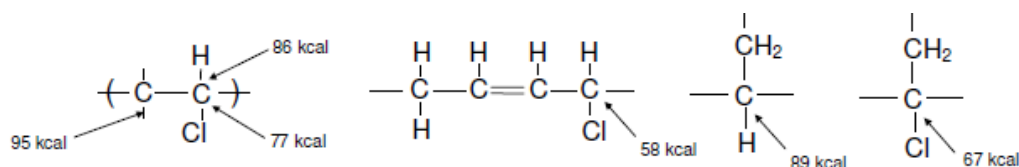
**Figura 2.6.** Formação de irregularidades estruturais ao longo do processo de polimerização (Darricades-Ilauro, Michel et al. (1986)).

Estes defeitos devem-se não só a uma elevada fração de conversão por transferência para o monômero durante a fase de propagação como também se devem a uma baixa energia de dissociação da ligação C-Cl, que acabam por tornar a macromolécula mais vulnerável a efeitos térmicos (Endo, 2002). A título demonstrativo, na Tabela 2.1. encontra-se representada a constante de transferência para o monômero do cloreto de vinilo em comparação com as de outros monômeros e na Figura 2.7. encontram-se indicadas as energias envolvidas em algumas ligações da estrutura molecular do polímero.



**Tabela 2.1.** Constante de Transferência para o monômero (CM) (adaptado de (Endo 2002)).

	Cloreto de vinilo	Acetato de Vinilo	Estireno	Metacrilato de Metilo
$C_M (60^\circ\text{C}), \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	123	19.1	7.9	1.8

**Figura 2.7.** Representação esquemática com indicação da energia de dissociação de várias ligações da molécula de PVC (adaptado de (Endo 2002)).

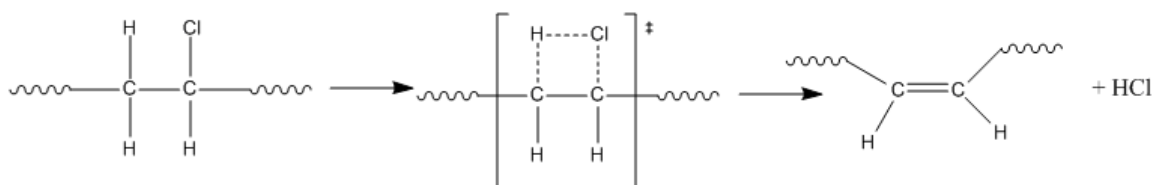
Rodolfo and Mei (2007) identificam no seu artigo de revisão os principais átomos de cloro lábeis, que tratando-se dos grupos mais reativos, constituem centros ativos propícios ao início de uma reação. Estes átomos presentes na cadeia de PVC como cloros terciários e cloros alílicos, identificados na Tabela 2.2., desencadeiam o processo de degradação do PVC, acelerando significativamente a velocidade de desidrocloração. Assim sendo, estas irregularidades estruturais conduzem à formação de sequências de polienos que influenciam negativamente as propriedades finais do material. Este assunto será discutido mais pormenorizadamente na secção 2.4.



## 2.4. Degradação térmica

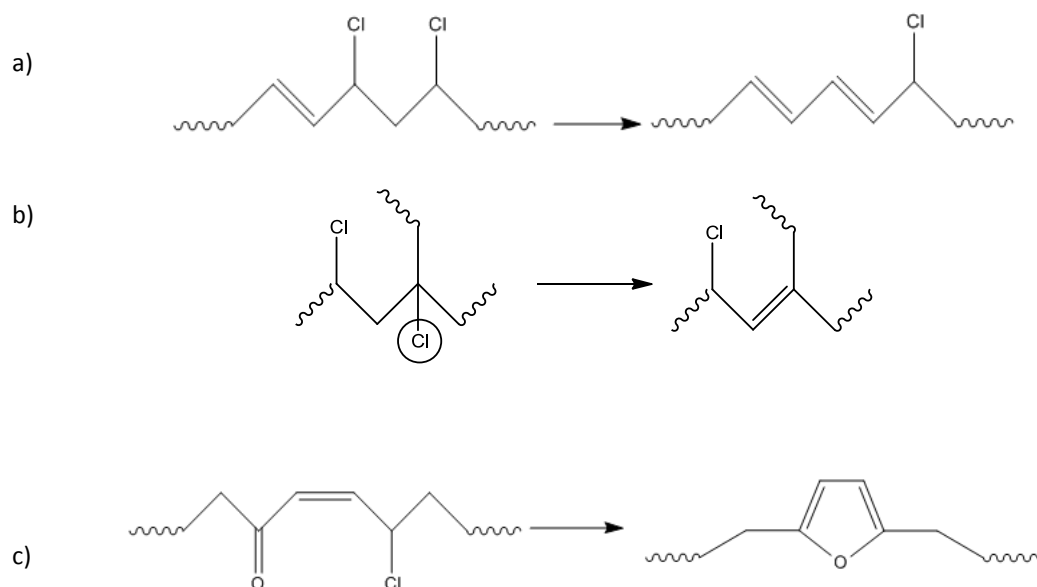
Tal como já referido anteriormente, o PVC é um polímero termosensível devido à presença de grupos de cloro na sua estrutura. De facto, a exposição do PVC, sem a adição de estabilizantes ou coestabilizantes, ao calor, dependendo da intensidade e do tempo da sua exposição, pode provocar a quebra de ligações, libertando radicais cloro que captam o hidrogénio de grupos –CH adjacentes, resultando assim na formação de uma insaturação e na libertação de ácido clorídrico (Starnes, 2012). Na verdade, a exposição à luz está associada ao mesmo tipo de problemas, pela mesma razão (Starnes, 2012).

A degradação do PVC ocorre geralmente em duas etapas: a iniciação e a propagação. A literatura contém evidências abundantes acerca das reacções envolvidas nestas etapas (Šimon, 1992, Starnes Jr, 2002, Jennings and Starnes Jr., 2005). O início da degradação ocorre através de um mecanismo de par iónico, onde ocorre a ionização de um cloro alílico e simultaneamente uma rápida eliminação de protão. Esta reacção ocorre numa única etapa, onde se forma um estado de transição que permite a cisão das ligações C-Cl e C-H, tal como ilustrado no Esquema 2.8. (Starnes Jr, 2002).



**Esquema 2.8.** Reacção de iniciação da degradação do PVC (adaptado de Starnes Jr (2002)).

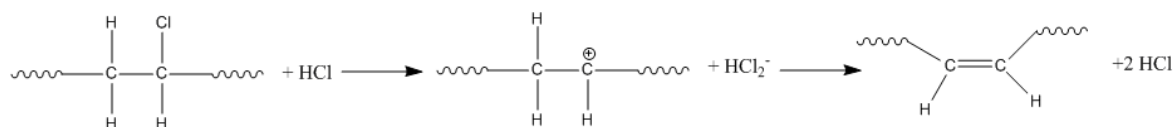
As irregularidades formadas durante o processo de polimerização, tais como cloros alílicos ou cloros terciários, aumentam significativamente a velocidade de degradação inicial (Bacalogulu et al., 2001). No Esquema 2.9. são ilustrados alguns exemplos da degradação de defeitos estruturais.



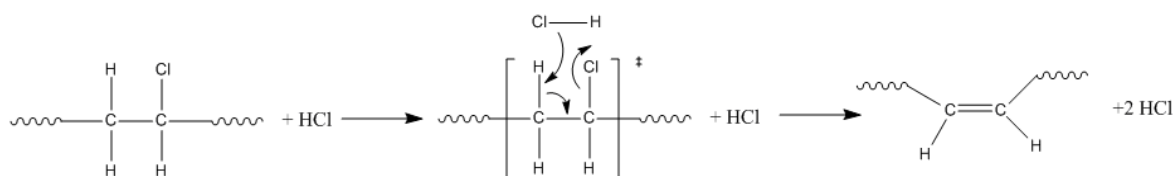
**Esquema 2.9.** Degradação de defeitos estruturais: a) cloro alílico interno; b) cloro terciário; c) cloro cetoalílico cis (Bacalogulu et al. (2001)).

Em consequência da degradação dos defeitos estruturais, o HCl libertado na iniciação tem um efeito catalítico (*“unzipping mecanismo”*), sendo este processo denominado por desidrocloração. Neste processo, ocorre a perda sucessiva de moléculas de ácido clorídrico, originando sequências de polieno de diferentes tamanhos (Starnes Jr, 2002). Esta etapa da degradação é considerada a etapa de propagação. A propagação pode ocorrer através de dois mecanismos diferentes: mecanismo do par iónico ou mecanismo quase iónico, ilustrados no Esquema 2.10. a) e b), respetivamente.

a)



b)



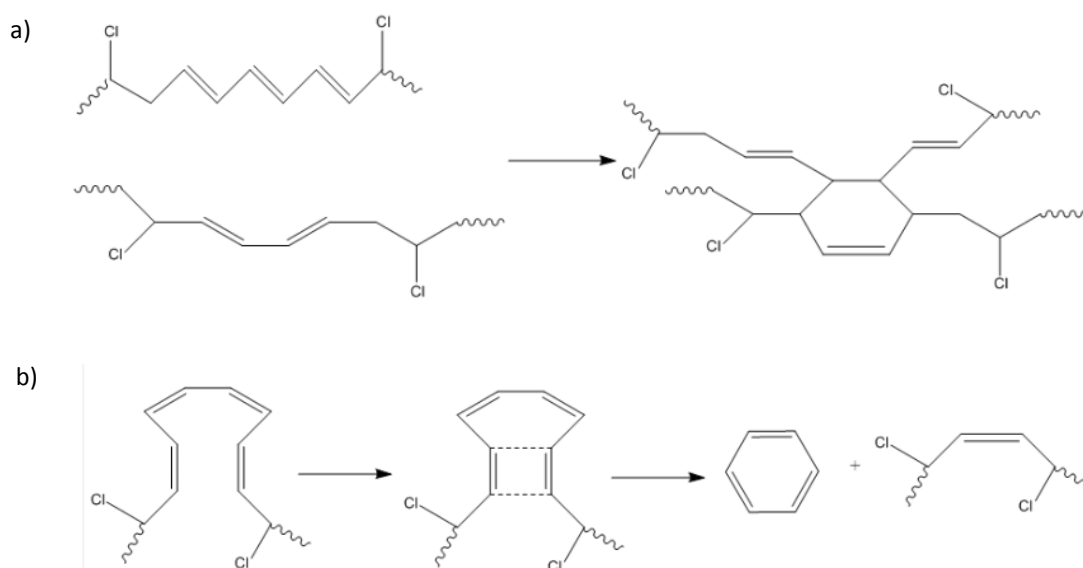
**Esquema 2.10.** Mecanismo de desidrocloração do PVC: a) par iónico e b) quase iónico (Starnes Jr (2002)).

O tamanho das cadeias de polienos depende da estabilização por ressonância ou da presença de grupos bloqueadores, tais como ramificações (Endo, 2002). Segundo Jennings and Starnes Jr. (2005) estas sequências de polienos formadas provocam a alteração da coloração do PVC de branco para amarelo, podendo mesmo atingir o castanho-escuro, sempre que o número de duplas ligações conjugadas é suficientemente elevado. Bacalogulu et al. (2001) referem que estes sistemas conjugados contêm entre 5 a 30 ligações duplas. Além da alteração da coloração, a reação de degradação provoca alterações das propriedades físicas e mecânicas do PVC.

Jennings and Starnes Jr. (2005) constataram que a degradação do PVC pode ocorrer tanto na presença de oxigénio como em atmosfera inerte, sendo que a presença de oxigénio tende a acelerar o processo de degradação. Durante o processo de secagem e armazenamento do PVC, o polímero torna-se suscetível à oxidação, ocorrendo a cisão da cadeia polimérica com a consequente formação de radicais livres e formação de grupos carbonilo, carboxilo, hidroperóxido e peróxido (Rodolfo and Mei, 2007). Como tal, a degradação térmica do PVC em atmosfera oxidativa também acelera o processo de desidrocloração. No entanto, a presença de oxigénio origina cadeias de polieno mais curtas do que no processo de degradação térmica em atmosfera inerte, pelo que a descoloração do polímero acaba por não ser tão afetada (Bacalogulu et al., 2001).

Durante a degradação térmica do PVC, a concentração de sistemas conjugados aumenta linearmente e paralelamente com a libertação de HCl, para níveis de desidrocloração baixos. No entanto, quando os níveis de desidrocloração são elevados, a concentração de polienos estabiliza

num determinado patamar. Este patamar é inferior quando a temperatura de degradação e a pressão de oxigênio são elevadas. Quando o patamar é atingido, não há formação de longas cadeias de polienos, surgindo reações de terminação da propagação das sequências de polienos (Bacalogulu et al., 2001). Existem dois importantes mecanismos de terminação de sequências: a condensação de Diels Alder (Shashoua, 2003) e a formação de benzeno (Starnes Jr, 2002). Estes mecanismos encontram-se representados no Esquema 2.11 a) e b) respectivamente.



**Esquema 2.11.** Mecanismos de terminação das sequências de polienos: a) Condensação de Diels Arder e b) Formação de benzeno (Bacalogulu and Fisch 1994).

A condensação de Diels Alder consiste na formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, ocorrendo um aumento da viscosidade do PVC com o decorrer da degradação. Outro mecanismo igualmente importante é a formação de compostos voláteis, como o benzeno, durante o processo de desidrocloração do PVC (Jennings and Starnes Jr., 2005). O benzeno é formado em quantidades reduzidas e surge de um processo intramolecular. A formação de benzeno e outros compostos aromáticos são os principais responsáveis pelo fumo preto decorrente do processo de combustão do PVC (Starns and Edelson, 1979).

## 2.5. Ação dos estabilizantes

Como referido anteriormente, os átomos de cloro presentes nas estruturas defeituosas não são estáveis. A ação dos estabilizantes térmicos é remover ou desativar esses grupos de cloro lábeis, prevenindo a oxidação da cadeia polimérica. Deste modo, o estabilizante térmico não atua no sentido de impedir a degradação do PVC, mas sim no controlo da formação de HCl, evitando que o processo de degradação atinja um estado que comprometa o desempenho do produto final. Assim, este mecanismo de ação dos estabilizantes previne ou atrasa a degradação da cadeia polimérica, prevenindo deste modo a sua coloração progressiva, mantendo as propriedades do polímero. No entanto, não existe um estabilizante universal adequado para todas as aplicações de PVC. Deste modo, é usual adicionar também outras substâncias com propriedades estabilizantes, designadas de estabilizantes de efeito secundário, que atuam de forma complementar ao estabilizante primário, potenciando os efeitos deste através de reações de sinergismo (Rodolfo and Mei, 2007, Jennings and Starnes Jr., 2005, Folarin and Sadiku, 2011).

Os estabilizantes de efeito primário reduzem consideravelmente o tempo de degradação, através da substituição dos cloretos alílicos, inibindo a formação de longas cadeias de polienos, não ocorrendo assim mudança de cor no polímero. Como um produto destas reações, o HCl produzido em grandes quantidades, acelera o consumo da maioria dos estabilizantes, ocorrendo conseqüentemente um abrupto escurecimento do PVC. Este tipo de estabilizantes são geralmente fortes ácidos de Lewis, uma vez que para serem eficazes deverão formar um complexo com os átomos de cloro da cadeia polimérica (Folarin and Sadiku, 2011, Jennings and Starnes Jr., 2005).

Por seu turno, os estabilizantes de efeito secundário atuam como scavengers de HCl e/ou de radicais de cloro, inibindo ou atrasando consideravelmente a reação de desidrocloração e por sua vez o tempo de degradação, evitando um abrupto escurecimento do PVC. No entanto, por norma estes estabilizantes conferem algum amarelecimento inicial ao polímero (Folarin and Sadiku, 2011, Jennings and Starnes Jr., 2005).

Deste modo, estes dois tipos de estabilizantes possuem duas finalidades: os estabilizantes primários fornecem uma melhor cor inicial (maior brancura e menor amarelecimento) e uma redução do tempo de degradação, contrariamente aos estabilizantes secundários que fornecem tempos de degradação elevados, mas geralmente provocam um amarelecimento do polímero (má cor inicial). Os estabilizantes de efeito primário são fortes ácidos de Lewis e reagem com o HCl,

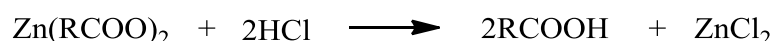
catalisando a iniciação e propagação da degradação do PVC. Assim, este tipo de estabilizantes deve ser utilizado simultaneamente com os estabilizantes de efeito secundário, os quais atuam como *scavengers* de HCl, protegendo os estabilizantes primários (Folarin and Sadiku, 2011).

Existe uma grande variedade de estabilizantes térmicos para o PVC, entre os quais compostos à base de estanho, compostos à base de bário/cádmio, assim como compostos à base de cálcio e zinco que são os mais utilizados e os mais seguros, em termos de toxicidade (Folarin and Sadiku, 2011). Por esse motivo na secção seguinte estes compostos são discutidos em maior detalhe.

### 2.5.1. Estabilizantes à base de cálcio-zinco

Os estabilizantes metálicos de carboxilatos à base de iões de cálcio/zinco tendem a ser utilizados em relações sinérgicas complementares ("*metal soaps*") para melhorar o efeito de estabilização do PVC (Balköse et al., 2001). Geralmente, nessa "*metal soap*" o teor em carboxilato de zinco costuma ser maior do que o teor em carboxilato de cálcio. Uma vantagem deste tipo de estabilizantes é o facto de possuírem aprovação para utilização em contacto com alimentos e fármacos (Rodolfo and Mei, 2007). Este tipo de estabilizante tem como função retardar a degradação térmica do PVC, prolongando a sua boa cor inicial e aumentando o seu tempo de degradação através da combinação dos dois tipos de compostos na formulação.

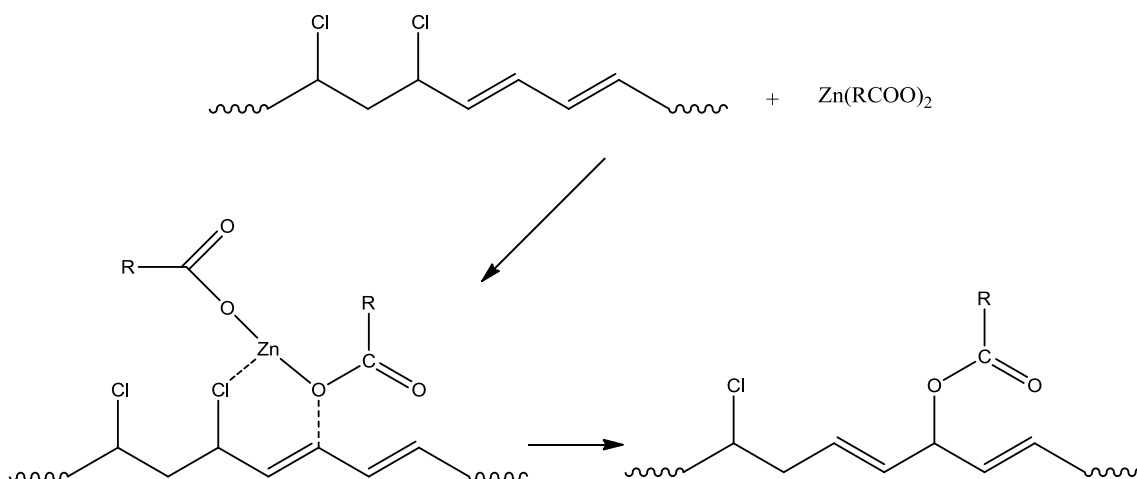
O carboxilato de zinco é o estabilizante inicial, o qual irá reagir com o HCl, atuando como *scavenger* deste último (Rodolfo and Mei, 2007) (Esquema 2.12.).



**Esquema 2.12.** Reação do carboxilato de zinco com o ácido clorídrico (adaptado de Rodolfo and Mei (2007).

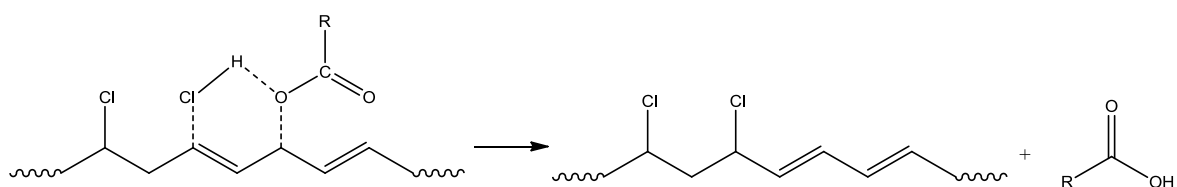
Por outro lado, os carboxilatos de zinco também podem atuar como estabilizantes diretamente na cadeia polimérica, por substituição do cloreto alílico (Bacalogulu et al., 2001) (Esquema 2.13.)





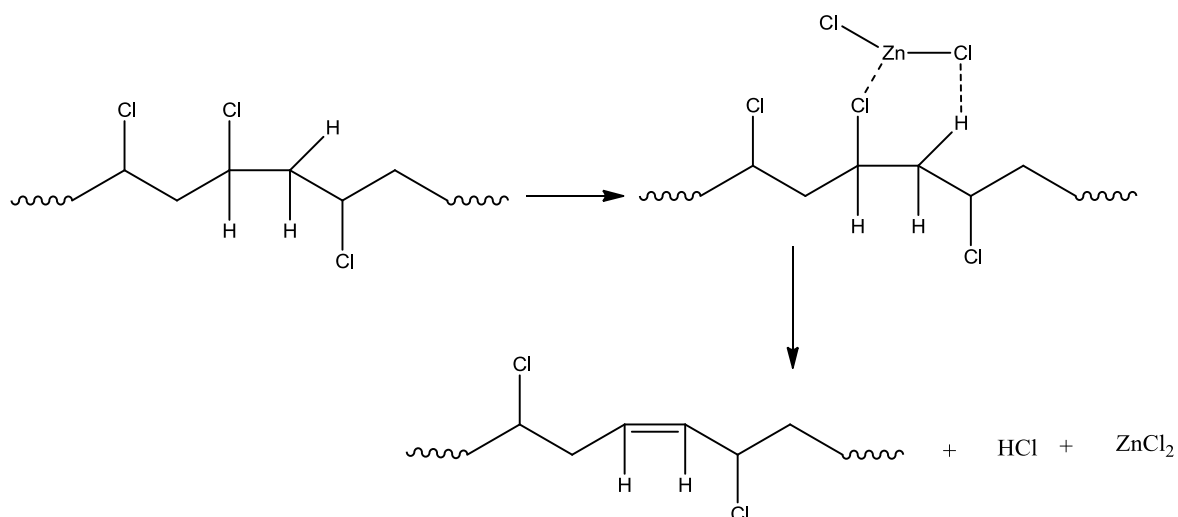
**Esquema 2.13.** Reação de substituição do cloro alílico pelos grupos carboxilato de zinco (adaptado de Bacalogulu et al. (2001)).

No entanto, vários investigadores têm demonstrado que quando a concentração em carboxilatos é baixa, o grupo éster, introduzido na cadeia polimérica por substituição direta, pode ser eliminado através da reação com o HCl ou através de elevadas temperaturas (mecanismo de bloqueio reversível) (Bacalogulu et al., 2001) (Esquema 2.14.).



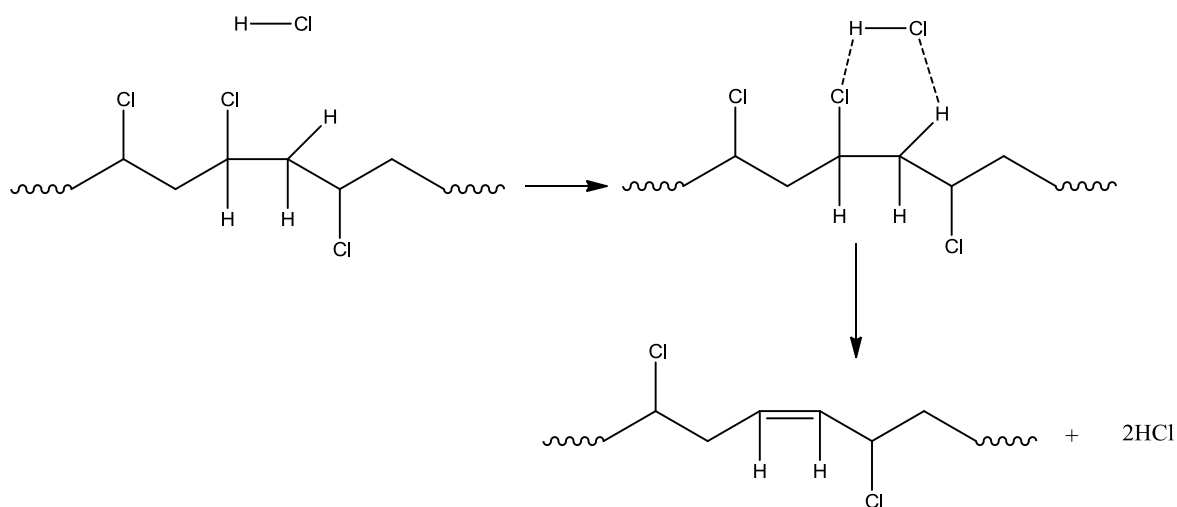
**Esquema 2.14.** Reação de eliminação do grupo éster por reação com o HCl (adaptado de Bacalogulu et al. (2001)).

Contudo, o cloreto de zinco e o carboxilato de cloro-zinco formados são ácidos de Lewis fortes e funcionam como catalisadores, promovendo a desidrocloração da cadeia polimérica (Bacalogulu et al., 2001) (Esquema 2.15.).



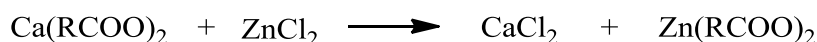
**Esquema 2.15.** Desidrocloração da cadeia polimérica, promovida pelo cloreto de zinco (adaptado de Bacalogulu et al. (2001)).

Como consequência, o  $\text{HCl}$  formado tem um efeito catalítico na desidrocloração da cadeia polimérica (Bacalogulu et al., 2001) (Esquema 2.16.).



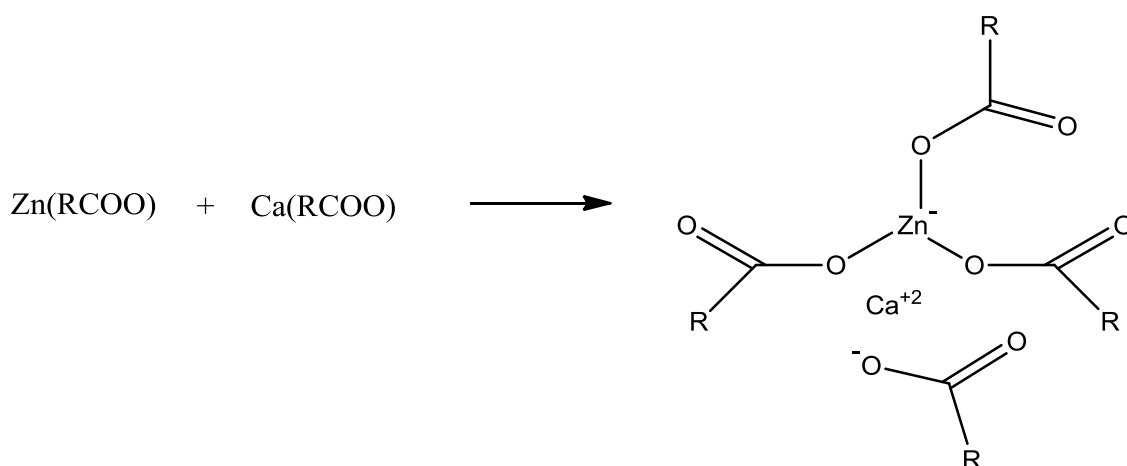
**Esquema 2.16.** Efeito catalítico do  $\text{HCl}$  na desidrocloração (adaptado de Bacalogulu et al. (2001)).

A fim de atrasar esta reação catalítica (a desidrocloração) é estabelecida uma relação sinérgica entre o carboxilato de zinco e o carboxilato de cálcio. Este sinergismo é atribuído à rápida reação de troca entre o cloreto de zinco, formado no processo de desidrocloração, e o carboxilato de cálcio (Rodolfo and Mei, 2007, Balköse et al., 2001)(Esquema 2.17.).



**Esquema 2.17.** Conversão do carboxilato de cálcio em carboxilato de zinco (adaptado de Balköse et al. (2001)).

Estas reações regeneram o carboxilato de zinco e por conseguinte impedem o efeito catalítico do cloreto de zinco na degradação do PVC. No entanto, tem sido demonstrado por diversos autores (Benavides et al., 1994, Bacalogulu et al., 2001) que o carboxilato de zinco e o carboxilato de cálcio exibem um maior efeito sinérgico quando pré-aquecidos simultaneamente. Uma justificação plausível apoiada por diferentes autores consiste na formação de um complexo de carboxilato de zinco. Segundo os mesmos, este complexo será mais ativo na substituição do cloreto alílico do que o carboxilato de zinco (Esquema 2.18.).

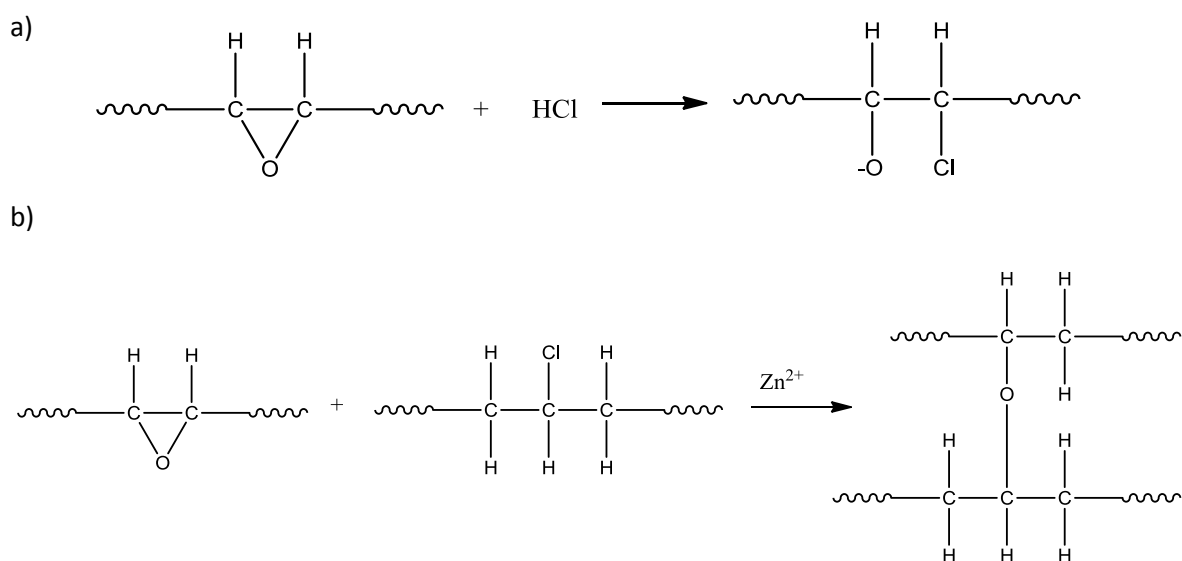


**Esquema 2.18.** Formação do complexo de carboxilato de zinco (adaptado de (Bacalogulu et al., 2001)).

Todavia quando este efeito de estabilização secundária do carboxilato de cálcio termina, devido ao seu consumo, ocorre a formação de um complexo de zinco designado por “Zinc  $\pi$ -Complex”. Este complexo refere-se a uma estrutura conjugada de cloreto de zinco. Esta reação é evidenciada

através de um abrupto escurecimento do PVC, razão pela qual a reação é normalmente designada por “Zinc Burning”.

O efeito prejudicial do cloreto de zinco na degradação do PVC pode ser retardado através da utilização de coestabilizantes que formem complexos metálicos com os cloretos de zinco, atrasando deste modo o “Zinc Burning” (Briggs and Wood, 1971, Folarin and Sadiku, 2011). Por outras palavras, os coestabilizantes são compostos que possuem a mesma função que os estabilizantes secundários e que por si só não conferem estabilidade ao polímero, mas quando adicionados a sistemas de estabilização adequados verifica-se um efeito sinérgico entre ambos. Por norma os coestabilizantes prolongam a boa cor inicial do PVC através da sua reação com o ácido clorídrico libertado, formando um composto estável e não catalítico para a degradação térmica. Porém, os coestabilizantes também podem atuar na estabilidade térmica do PVC através da substituição do cloro alílico sob a influência dos iões de zinco. A título de exemplo, no Esquema 2.19. são apresentados os dois mecanismos de atuação dos poliois (coestabilizantes usualmente utilizados com estabilizantes cálcio/zinco) na estabilidade térmica do PVC (Briggs and Wood, 1971, Zwifel et al., 2009).



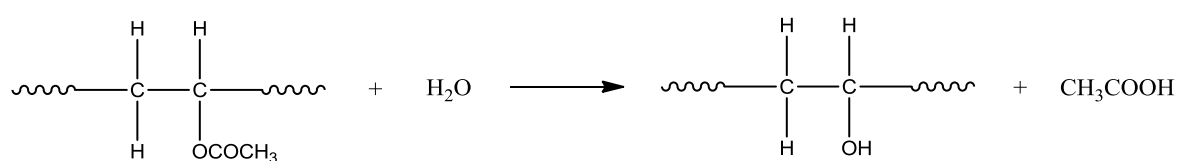
**Esquema 2.19.** Mecanismos de atuação dos poliois: a) Reação com o ácido clorídrico e formação de um composto estável e b) Reação de substituição do cloro lábil, sob a influência catalítica dos iões zinco (adaptado de (Briggs and Wood, 1971, Zwifel et al., 2009)).

### 2.5.2. Agentes (co)estabilizantes encontrados na literatura

Para o estudo da estabilidade térmica do PVC, foi realizada uma pesquisa bibliográfica de aditivos que poderão melhorar a estabilidade térmica do PVC uma vez conjugados com sistemas de estabilização de carboxilatos de cálcio/zinco.

Este tema tem sido amplamente abordado e estudado por diversos autores (Hirohisa et al., 2003, Benavides et al., 1998b, Benavides et al., 1998a) . No Apêndice A, na Tabela A1, encontram-se listados os diferentes aditivos encontrados na literatura bem como o seu comportamento na estabilidade térmica do PVC.

Hirohisa et al. (2003) estudaram o efeito dos PVAc de diferentes graus de polimerização na estabilidade térmica do PVC e constataram que estes atrasavam a desidrocloração com a diminuição do grau de polimerização. A dispersão das substâncias no PVC está intimamente relacionada com o efeito de estabilização: verificaram que a dispersão aumentava com a diminuição do grau de polimerização dos PVAc, isto porque tanto menor o tamanho do grau maior a sua dispersão. No entanto, num outro trabalho de investigação, Hirohisa et al. (2003) concluíram que a dispersão no PVC pode ser melhorada através do método solução (“the solution method”), isto é, através da aditivação e homogeneização do PVC com uma solução aquosa de PVAc. A produção do PVAc (poli(álcool vinílico) parcialmente hidrolisado) pode ser feita pela hidrólise parcial do PVA, (poli(acetato de vinilo)):



**Esquema 2.20.** Reação de hidrólise do PVA com formação de PVAc.

Hirohisa et al. (2003) realizaram também um estudo de estabilidade térmica do PVC em sistemas metálicos sinérgicos, onde foram usados com coestabilizantes o sorbitol, o mesoeritrol e o pentaeritrol. Verificaram que o efeito de coestabilizante era mais notável com um maior teor em grupos hidroxilo, nomeadamente no sorbitol. No entanto, o sorbitol foi anteriormente testado na Cires, onde ficou comprovado que efetivamente teve um incremento significativo ao nível da cor inicial do polímero mas por outro lado não teve um efeito de melhoria ao nível da estabilidade

térmica. Assim, para este estudo foram testados três PVAc diferentes (um de baixo grau de hidrólise (42%), outro de médio grau de hidrólise (72,5%) e um outro de elevado grau de hidrólise (88%), a fim de relacionarmos o seu efeito na estabilidade térmica do PVC com o seu teor em grupos hidroxilo.

O glicerol e o galactitol foram estudados na estabilidade térmica do PVC para sistemas livres de zinco e os seus desempenhos revelaram-se bastante bons: para além de aumentarem imenso a estabilidade térmica, conferiram simultaneamente uma boa cor inicial ao PVC (Steenwijk et al., 2006). Assim, estas duas substâncias foram também incluídas no nosso estudo, a fim de testar o seu efeito em sistemas à base de estearatos de cálcio/zinco.

Na literatura estudada foram encontrados muitos outros aditivos que revelaram um bom desempenho na estabilidade térmica do PVC, como por exemplo o Pentaeritritol, Alumínio-Pentaeritritol (Xie et al., 2013), o ABH (Mohamed, 2008) e a hidrotalcite (Sauerwein, 2008), como se pode observar na Tabela 7.1., apresentada no Apêndice A. No entanto, o primeiro aditivo (pentaeritritol) foi eliminado do estudo devido a questões económicas e os restantes aditivos por não se destinarem ao tipo de aplicação que se pretende, nomeadamente por não possuírem aprovação alimentar e apresentarem limites de migração específicos.

# CAPÍTULO III

## SECÇÃO EXPERIMENTAL

### Resumo

Neste capítulo são descritas as metodologias experimentais referentes à determinação da estabilidade térmica do PVC.

Com o objetivo de melhorar a estabilidade térmica do PVC, prepararam-se várias soluções aquosas (1%(m/m)) dos diferentes agentes (co)estabilizantes em estudo, que foram adicionadas e homogeneizadas ao *bolo*<sup>1)</sup> de PVC com o propósito de melhorar a sua dispersão neste último. O PVC foi submetido a um determinado processamento, tendo sido determinado o seu tempo de degradação bem como a sua cor inicial. A fim de complementar este trabalho foram também utilizadas outras técnicas, como a Termogravimetria, o UV-VIS e o FTIR.

A estabilidade térmica foi estudada para dois *grades* comerciais diferentes de PVC: Vicir® S1200 e Vicir® S700, ambos produzidos pela CIRES.

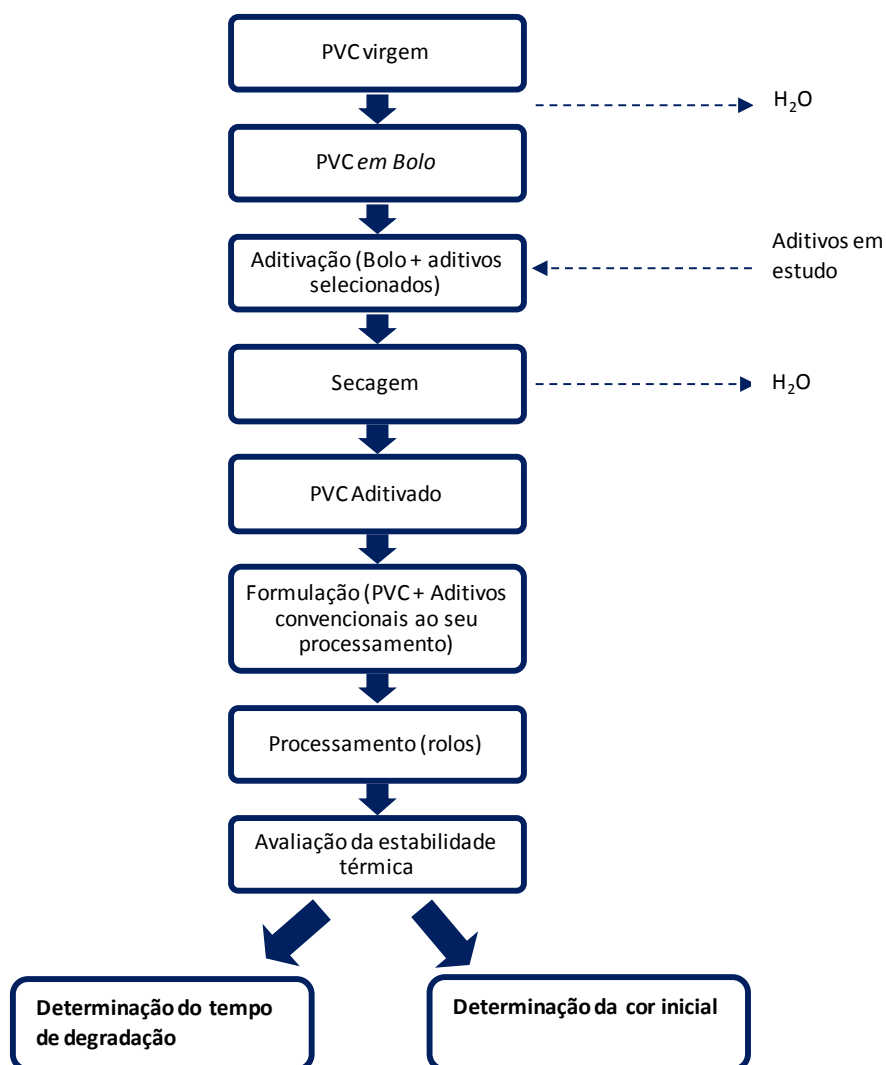
1) Solução aquosa de PVC após filtração e antes da secagem.

### 3.1. Métodos de avaliação da estabilidade térmica do PVC

De modo a otimizar e rentabilizar o tempo laboratorial despendido, discutiu-se a hipótese de realizar um planeamento experimental estatístico. No entanto, o número de experiências a realizar com a finalidade de obtermos o máximo de combinações possíveis e testarmos todas as hipóteses de combinações é dado por  $2^k$ , sendo  $k$  o número de fatores em estudo. Como tal, numa fase inicial, não foi possível colocar esta hipótese em prática, uma vez que apenas tínhamos um único fator para cada (co)estabilizante: a sua concentração no PVC.

Este estudo foi realizado utilizando dois *grades* comerciais de PVC diferentes, Vicir® S1200 (PVC de alto peso molecular, com valores médios de  $M_n \approx 62000$ ) e Vicir® S700 (PVC de baixo peso molecular, com valores médios de  $M_n \approx 43000$ ), ambos produzidos pela CIREs, LDA.. Tendo em vista uma melhor compreensão do trabalho realizado, de seguida é apresentado um Esquema geral do procedimento experimental (Figura 3.1.), o qual será detalhado posteriormente.





**Figura 3.1.** Esquematização sucinta do planeamento experimental.

### 3.1.1. Aditivação e preparação das misturas de PVC

O PVC fornecido pela CIRES encontrava-se em suspensão aquosa, pelo que se procedeu a uma filtração, através de um sistema de filtração com bomba de vácuo (Figura 3.2.), a fim de retirar o excesso de água, ficando o PVC em *bolo*.



**Figura 3.2.** Sistema de filtração com bomba de vácuo.

Em seguida, foi determinado o teor em matérias voláteis para posteriormente se proceder à aditivação com os (co)estabilizantes seleccionados. Para a determinação do teor de matérias voláteis utilizou-se o analisador *Sartorius MA100H* (Figura 3.3.), o qual se rege pelo método de termogravimetria, sendo a amostra submetida a um aquecimento a uma determinada temperatura constante de 100°C até à obtenção de um valor de massa de amostra constante. O teor de matérias voláteis é avaliado de acordo com a norma ISO 1269:2006.



**Figura 3.3.** Analisador Sartorius MA100H.

Uma vez determinado o teor em voláteis, efetuaram-se os cálculos necessários e procedeu-se à aditivação do PVC com os diferentes aditivos em estudo nas diferentes concentrações. A aditivação do PVC com os vários agentes estabilizantes em estudo (soluções aquosas 1% (m/m)) foi efetuada nesta fase (PVC em *bolo*) com a finalidade de se obter uma melhor dispersão dos (co)estabilizantes no PVC. Na Tabela 3.1. encontram-se os (co)estabilizantes utilizados bem como as respetivas concentrações, para cada tipo de grade de PVC utilizado (S1200 e S700). Salienta-se que o estudo do grade S700 se realizou posteriormente ao estudo do grade S1200, pelo que

apenas foram testadas as substâncias (co)estabilizantes que causaram um maior impacto na estabilização do PVC grade S1200.

**Tabela 3.1.** Características e concentrações dos (co)estabilizantes utilizados na aditivação do PVC.

(Co)estabilizante	Grau de hidrólise (%)	Grau de pureza (%)	Concentração de co(estabilizante) no PVC (ppm)	
			PVC S1200	PVC S700
IL (PVA <sub>c</sub> )	88	>95	250/500/750/1500/2000	250/500/750/1500/2000
IH (PVA <sub>c</sub> )	72,5	>95	250/500/750/1500/2000	500/2000
IJ (PVA <sub>c</sub> )	45	>95	250/500/750/1500/2000	500/2000
TNZ (citrato de trissódio anidro)	-	>99	250/500/750/1500/2000	250/500/750/1500/2000
TAC (citrato de triamónio anidro)	-	>99	250/500/750/1500/2000	500/2000
Trihidroximetilpropano	-	>98	500/2000	n.r.
Galactitol	-	>99	500/2000	n.r.
Glicerol	-	>98	500/2000	n.r.
Gluconato de cálcio	-	>99	500/2000	n.r.
Acetato de potássio	-	>99	500/2000	n.r.

n.r. – não realizado

Salienta-se que as estruturas dos (co)estabilizantes utilizados se encontram no capítulo IV, secção 4.1.

Simultaneamente preparou-se também o branco de cada tipo de *grade*, cuja única diferença reside no facto de não ter sido aditivado.

Após a aditivação, o PVC foi seco num secador laboratorial com sistema de ventilação a uma temperatura constante de cerca de 80°C (Figura 3.4.). É de salientar que o teor em voláteis das amostras foi sempre determinado para controlo da secagem, de forma a garantir que as mesmas não ultrapassassem os 0,3% em matérias voláteis.



**Figura 3.4.** Secador laboratorial.

De seguida, foram preparadas várias misturas de PVC, às quais se adicionaram aditivos convencionais para o seu processamento, tais como o estabilizante, o lubrificante, o plastificante e outros aditivos adjuvantes de processamento. Nas Tabelas 3.2. e 3.3. encontram-se as formulações utilizadas para o PVC S700 e para o PVC S1200, respetivamente.

**Tabela 3.2.** Formulação utilizada no processamento de PVC S700.

Componente		Dosagem (phr)
Polímero	PVC S700	100
Estabilizante térmico	Estearato de Zinco	0,3
	Estearato de Cálcio	0,1
Lubrificante	Óleo de soja	6
Adjuvantes de processamento	Kane Ace B-382 <sup>1</sup>	8
	Cera PE-190 <sup>1</sup>	0,2

**Tabela 3.3.** Formulação utilizada no processamento de PVC S1200.

Componente		Dosagem (phr)
Polímero	PVC S1200	100
Estabilizante térmico	Lankromark LCZ-749 <sup>1</sup>	2
Lubrificante	Óleo de soja	15
Plastificante	DOA	30

<sup>1</sup>Devido a questões de sigilo da empresa, os componentes assinalados encontram-se codificados. No entanto, a título informativo é possível referir que o Lankromark LCZ-749 fornecido contém estearato de cálcio e estearato de zinco.

### 3.1.2. Metodologia para a produção de filmes

Após obtidas as misturas de PVC, estas foram processadas numa máquina de rolos laboratorial (*two roll mill*) (Figura 3.5.), onde se misturou e gelificou o material, de forma a formar um filme contínuo de espessura controlada, sob as condições referidas na Tabela 3.4. É de salientar que a

máquina de rolos laboratorial se encontra em conformidade com os requisitos da diretiva 2006/42/EC da *European Machinery Directive* de acordo com as normas EN 292-1; EN 292-2; EN 60 204-1; EN 50 081/2-2<sup>[5]</sup>.



**Figura 3.5.** Máquina de rolos laboratorial (two roll mill).

**Tabela 3.4.** Condições do processamento das misturas de PVC S700 e S1200 na máquina de rolos.

PVC	S700	S1200
Massa de PVC (g)	100	100
Temperatura dos rolos (°C)	170	150
Tempo de processamento (min)	5	5
Espessura (mm)	0,65	0,80

Quando a temperatura dos rolos se encontrava dentro dos valores de temperatura definidos, foi colocado o produto resultante da mistura entre os rolos, tendo-se o cuidado de verificar se estes se encontravam fechados. Os rolos foram postos em ação e misturou-se o produto durante 5 minutos. Antes do início da gelificação da composição de PVC, verificou-se que a aderência aos rolos apresentou alguma dificuldade. Assim, à medida que o produto se descolava dos rolos o mesmo ia sendo repostado imediatamente, para que toda a massa fizesse parte integrante da

película formada. Após a adesão completa do PVC aos rolos, este foi processado durante o tempo programado e com a abertura dos rolos definida de acordo com a espessura final desejada.

Após os 5 minutos de processamento, o filme foi retirado, tendo sido cortado no sentido transversal, suportando-o com as mãos à medida que se foi descolando do rolo. O filme foi de imediato estendido numa mesa de base plana de chapa inox e fez-se deslizar sobre ele uma outra base lisa e fria também em inox.

### **3.1.3. Determinação do tempo de degradação**








A fim de se avaliar a estabilidade térmica das diversas misturas de PVC foi usado um método analítico interno da CIRES, Lda., o qual consiste na determinação do tempo de degradação.

Depois de preparados os filmes na máquina de rolos (secção 3.1.2.), estes foram cortados longitudinalmente em provetes com as dimensões pretendidas (3x2 cm).

Seguidamente, os provetes obtidos foram inseridos numa estufa rotativa, a qual se encontrava à temperatura programada (190°C para o S1200 e 170°C para o S700), sendo cada provete retirado a intervalos de tempo pré-definidos. Deste modo, obtiveram-se provetes com um diferente gradiente de tempo de permanência na estufa a uma determinada temperatura.

O resultado obteve-se por apreciação visual dos provetes, verificando-se que a queima era progressiva à medida que aumentava o tempo de permanência na estufa. O tempo de degradação corresponde ao tempo ao fim do qual ocorre a carbonização do provete em pelo menos 50%. A fim de exemplificar, na Tabela 3.5. encontra-se representada a evolução da cor dos provetes para avaliação da estabilidade térmica de uma amostra de referência para o S700. Como se pode verificar, o tempo de degradação dessa amostra é de 60 minutos, pois aos 65 minutos já sofreu mais de 50% de carbonização.

**Tabela 3.5.** Evolução da cor dos provetes para avaliação da estabilidade térmica da referência S700.

Tempo (min)	0	40	45	55	60	65	70
							

A fim de ser obtida confiança nos resultados experimentais, estes foram sempre validados com a realização e aceitação do ensaio de uma referência de PVC que foi à estufa no mesmo tabuleiro que a amostra a ser analisada.

#### 3.1.4. Determinação da cor inicial

Este método é também um método interno da CIRES, LDA., e consiste em sobrepor pequenas amostras (dimensões 5x5 cm), cortadas dos filmes produzidos anteriormente (secção 3.1.2) até à espessura desejada. De seguida, estes provetes sobrepostos são prensados recorrendo a uma prensa de dois pratos da marca *Carver*, a uma determinada temperatura, sendo aplicado um gradiente de pressão ao longo do tempo. Esta máquina encontra-se em conformidade com os requisitos da diretiva 2006/42/EC da *European Machinery Directive* de acordo com as normas EN 294; prEN 1050; EN-954-2 e EN 60 204-1<sup>[5]</sup>. As condições de prensagem dos provetes variam consoante o tipo de PVC e encontram-se resumidas na Tabela 3.6. para ambos os grades utilizados.

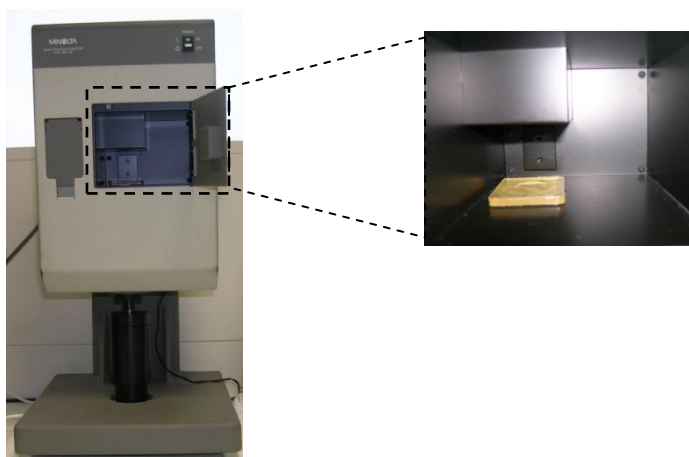
**Tabela 3.6.** Condições de ensaio para a prensagem do PVC S1200 e do PVC S700.

Condições	PVC	
	S1200	S700
Temperatura (°C)	150	160
Tempo de pré-aquecimento a 0 tf (min)	1	-
Tempo de pré-prensagem a 6 tf (min)	3	≈ 4 (Até à temperatura de 160°C)
Tempo de prensagem a 27 tf (min)	8	4
Espessura (cm)	0,5	0,5

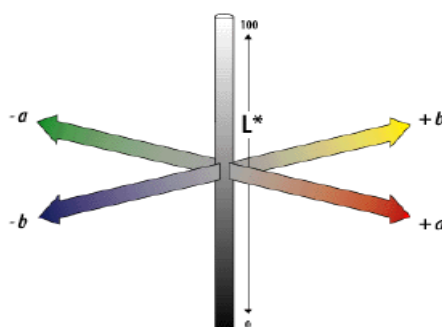
É de salientar que a metodologia para a determinação da cor inicial de PVC rígido (S700) ainda não estava implementada pelo que o presente trabalho envolveu também o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da cor inicial do PVC rígido (Apêndice B). Para tal foi realizado um ajuste nas condições de prensagem, nomeadamente no tempo e na temperatura de prensagem, a fim de obter provetes com uma cor inicial igual ou superior às da concorrência. Os testes e a reprodutibilidade do método foram efetuados em amostras de referência, antes de se determinar a cor inicial das misturas de PVC em estudo (Apêndice B).

Após a obtenção dos provetes a sua cor inicial foi determinada através do espectrofotómetro Minolta CM-3610d em modo de refletância (Figura 3.6.). Para a determinação da cor inicial dos diferentes provetes foi utilizado o sistema de medição de coordenadas de cor CIELab desenvolvido pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE). Na Figura 3.7. encontra-se representada esquematicamente a convenção utilizada pelo sistema de coordenadas de cor CIELab.





**Figura 3.6.** Espectrofotómetro Minolta CM-3610d.



**Figura 3.7.** Representação esquemática das coordenadas de medição de cor CIE L\* a\* b\*.

A coordenada L\* refere-se à luminosidade (preto/branco), a coordenada a\* representa a coordenada que reflete o grau de aproximação às cores vermelha (quando positiva) e verde (quando negativa), e a coordenada b\* está associada à cor amarela (quando positiva) e azul (quando negativa). A partir destas coordenadas, o Software de Dados de Cor SpectraMagic™ NX calcula automaticamente a partir de fórmulas matemáticas dois parâmetros: WI e YI. O parâmetro WI, do inglês “Whiteness Index” (índice de brancura), é um índice colorimétrico unidimensional que permite quantificar o grau de brancura de uma amostra e pode ser calculado através da Equação 3.1. (Kuroishi et al., 2012).

$$WI = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{0,5}$$

**Equação 3.1.**

O parâmetro YI, do inglês “*Yellowness Index*” (índice de amarelecimento), encontra-se diretamente relacionado com o amarelecimento da amostra, sendo tanto mais amarelada quanto maior o parâmetro YI. O parâmetro YI pode ser calculado através da Equação 3.2. (Vasconcellos et al., 22 a 25 de Agosto de 2011).

$$YI = \frac{100 \cdot (0,72a + 1,79b)}{L} \quad \text{Equação 3.2.}$$

É de referir que o método interno da Cires relativo à determinação da cor inicial encontra-se em conformidade com as normas ASTM E313-1996 e DIN 6167.

## 3.2. Técnicas de caracterização

A fim de complementar e correlacionar os resultados obtidos na CIRE S.A., foram efetuadas algumas análises complementares na Universidade de Aveiro, as quais são apresentadas seguidamente.

### 3.2.1. Termogravimetria

A análise termogravimétrica foi realizada numa balança termogravimétrica Setsys Evolution 1750 da Setaram, em modo TGA (sensor tipo S), equipada com uma célula de alumina, a uma velocidade de aquecimento constante de 10°C/min entre 23-600°C, sob um fluxo de azoto de 200 mL/min. A análise foi efetuada aos provetes descritos na secção 3.1.3.

### 3.2.2. Espectroscopia de UV-Vis

Os espectros de absorção de UV-Vis dos provetes de PVC em modo de refletância difusa foram registados num espetrofotómetro Jasco V-560 UV/VIS (220-800 nm), tendo sido analisadas pequenas porções retiradas do interior dos provetes de PVC (descritos na secção 3.1.4.).

### 3.2.3. Espectroscopia FTIR

Os espectros de absorção no infravermelho foram registados utilizando de pastilhas de KBr (1 %) e um espectrómetro com transformadas de Fourier, Mattson 7000, para uma gama de números de onda de 200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e 256 acumulações. Para a obtenção das pastilhas de KBr, trituraram-se pequenas porções dos provetes (descritos na secção 3.1.4.). Os espectros de infravermelho usando o modo de ATR foram obtidos no mesmo espectrómetro equipado com um sistema de refletância total atenuada da Specac MKII – Golden Gate, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 256 acumulações diretamente a partir dos provetes de PVC (descritos na secção 3.1.4.).



# CAPÍTULO IV

## DISCUSSÃO DE RESULTADOS

### Resumo

Neste capítulo são apresentados e analisados todos os resultados obtidos deste trabalho.

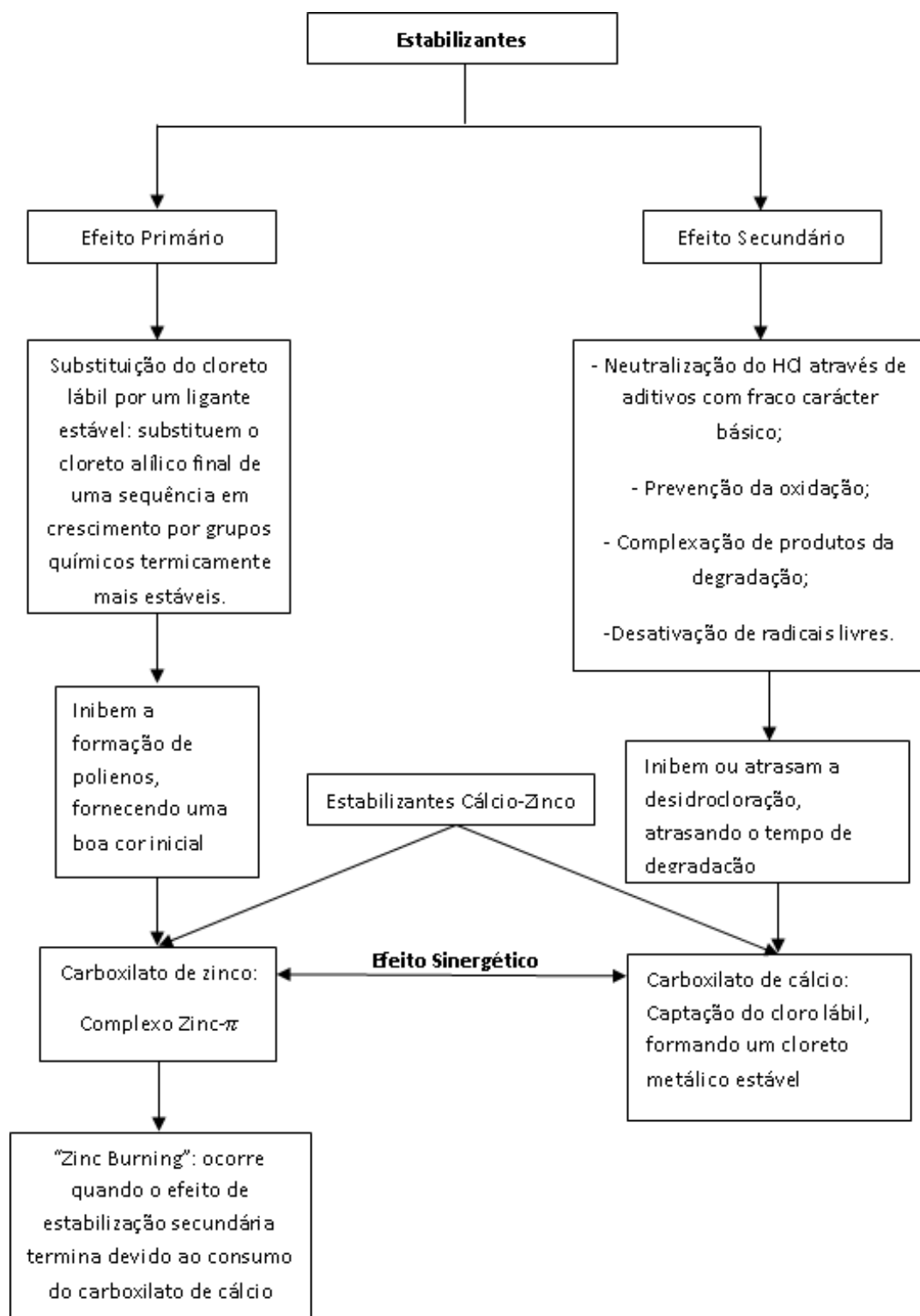
Após um levantamento bibliográfico sobre os fatores associados à estabilidade térmica do PVC, com particular ênfase sobre os estabilizantes à base de Zn/Ca e os (co)estabilizantes mais utilizados procedeu-se a uma seleção criteriosa dos sistemas a estudar.

Através da análise dos resultados obtidos, constatou-se que certos aditivos exibiram um comportamento (co)estabilizante quando adicionados ao PVC em sistemas à base de cálcio-zinco em relação ao polímero não aditivado. Para ambos os *grades* estudados (S1200 e S700), o TNZ e o PVAc designado por IL foram os aditivos que desempenharam um melhor efeito (co)estabilizante, uma vez que para além de aumentarem significativamente o tempo de degradação relativamente ao polímero não aditivado, também melhoraram consideravelmente a cor inicial do polímero. Verificou-se também que existe uma correlação entre a concentração de aditivo no PVC e a cor do polímero, isto é, existe uma determinada concentração de aditivo para a qual o efeito de (co)estabilização é máximo. Para concentrações superiores a essa concentração, a qual se designou de concentração ótima, a cor inicial do polímero é extremamente afetada.

#### **4.1. Avaliação da estabilidade térmica do PVC**

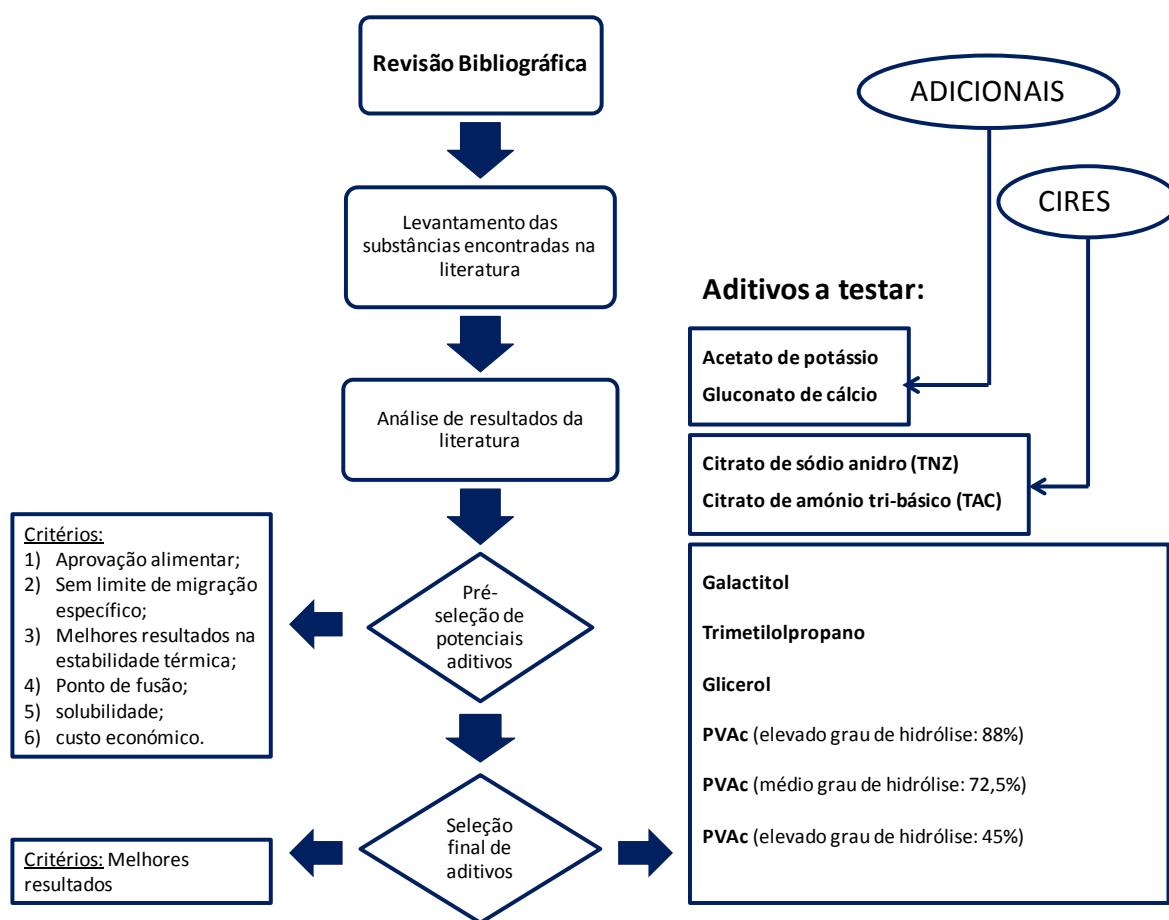
Tal como referido no capítulo II, o problema da estabilidade térmica do PVC requer a utilização de estabilizantes. Dentro da grande variedade de estabilizantes disponíveis, os estabilizantes à base de cálcio e zinco são os mais usuais, uma vez que possuem aprovação alimentar, e por esse motivo foram selecionados para um estudo sistemático neste projeto.

Através da análise da literatura foi possível estruturar a informação sobre o modo de ação deste tipo de estabilizantes que apesar de disponível, se encontra na literatura de um modo mais ou menos disperso. Para tal, resumiram-se os aspetos mais relevantes, nomeadamente o modo de ação dos estabilizantes de cálcio e zinco, os quais se encontram organizados no Esquema 4.1..



**Esquema 4.1.** Representação genérica do modo de atuação dos estabilizantes, nomeadamente estabilizantes à base de cálcio e zinco.

Após compreendido o modo de ação dos estabilizantes à base de cálcio e zinco, como já referido no capítulo II, secção 2.5., foi realizada uma revisão bibliográfica de possíveis aditivos com propriedades estabilizantes que poderão desempenhar um papel sinérgico/complementar com este sistema estabilizante (estabilizantes à base de cálcio e zinco). No entanto, dada a sua enorme variedade, os aditivos encontrados na literatura (Apêndice A, tabela 7.1.) foram submetidos a criteriosos processos de seleção. No Esquema 4.2. encontra-se esquematizada essa seleção.



**Esquema 4.2.** Esquematização dos processos de seleção dos aditivos a serem testados.

Inicialmente, pré seleccionaram-se os aditivos tendo em consideração a aprovação para contacto alimentar, de acordo com o Regulamento (EU) Nº 10/2011 da Comissão de 14 de Janeiro de 2011 (Regulamento relativo aos materiais e objetos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos disponível)<sup>[6]</sup>. Posteriormente, destas substâncias aprovadas para contacto alimentar, foram excluídas aquelas que, embora fossem aprovadas para contacto



alimentar, apresentavam limites de migração específicos. No entanto, como a lista de aditivos ainda era vasta, utilizou-se um segundo critério de pré-seleção, o qual se regeu pelos seguintes tópicos: propriedades físico-químicas (entre os quais ponto de fusão, solubilidade em água e coeficiente de partição); custos económicos; e disponibilidade do fornecedor. Finalmente, o critério final de seleção dos aditivos a serem estudados teve por base a escolha dos aditivos que, segundo a bibliografia, desempenharam um melhor papel na estabilidade térmica do PVC. A lista de aditivos encontrados na literatura a serem integrados no estudo da estabilidade térmica do PVC ficou restrita aos seguintes: PVA, glicerol, trihidroximetilpropanol e galactitol.

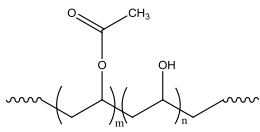
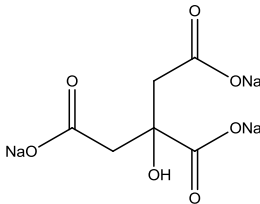
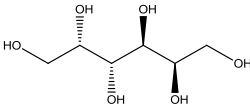
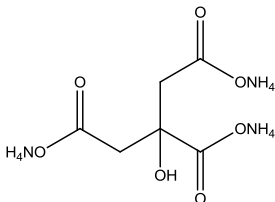
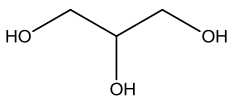
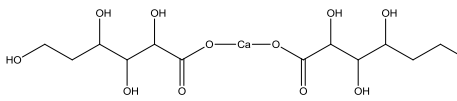
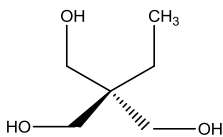
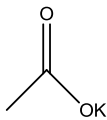
A pedido da CIREs, Lda., dada a sua experiência anterior neste tema, foram introduzidas duas novas substâncias à base de citrato (citrato de trissódio anidro e citrato de triamónio anidro) na lista de substâncias a serem testadas na estabilidade térmica do PVC.

Foi também incluído neste estudo o gluconato de cálcio. Embora na literatura não haja qualquer referência à sua utilização na estabilidade térmica do PVC, este prosseguiu para o estudo com a hipotética possibilidade de aumentar a quantidade de cálcio disponível no meio reacional e, deste modo, conseguir atrasar o “*Zinc Burning*”.

O acetato de potássio foi também considerado neste estudo. Apesar de não haver qualquer evidência da sua utilização neste tipo de estudo, esta substância é utilizada como conservante alimentar<sup>[4]</sup>. Assim, foi incorporado no estudo, uma vez que sendo o potássio um metal catiónico, porém mais reativo do que o cálcio, pudesse de alguma forma desempenhar um papel semelhante ao do cálcio quando este já não estivesse disponível, removendo o ácido clorídrico.

Deste modo, na Tabela 4.1. encontram-se ilustrados os aditivos selecionados para o estudo da estabilidade térmica do PVC bem como as suas respetivas estruturas moleculares.

**Tabela 4.1.** Representação dos (co)estabilizantes em estudo e das suas respetivas estruturas moleculares.

(Co)estabilizante	Estrutura Molecular	(Co)estabilizante	Estrutura Molecular
PVAc		Citrato de trissódio anidro	
Galactitol		Citrato de triamónio anidro	
Glicerol		Gluconato de cálcio	
Trihidroximetilpropano		Acetato de potássio	

No âmbito deste trabalho, define-se estabilidade térmica como o par tempo de degradação/cor inicial. A cor inicial e o tempo de degradação correspondem a dois parâmetros distintos da avaliação da estabilidade térmica do PVC, visando replicar as diferentes condições do processamento industrial. Deste modo, procedeu-se à avaliação da estabilidade térmica através da determinação da cor inicial e através do tempo de degradação. De modo a garantir reprodutibilidade e exatidão dos métodos e dos resultados obtidos, foi realizada uma avaliação das condições experimentais de ambos os métodos, a partir de um universo de amostras limitado (cinco réplicas), as quais podem ser encontradas nos Apêndices B e C. Para além disso, para o método da determinação da cor inicial do *grade* S700, o qual não estava implementado, foi realizado um ajuste das condições experimentais, de forma a garantir um bom processamento da composição de PVC e simultaneamente obter valores de índices de cor inicial melhores (Apêndice B).

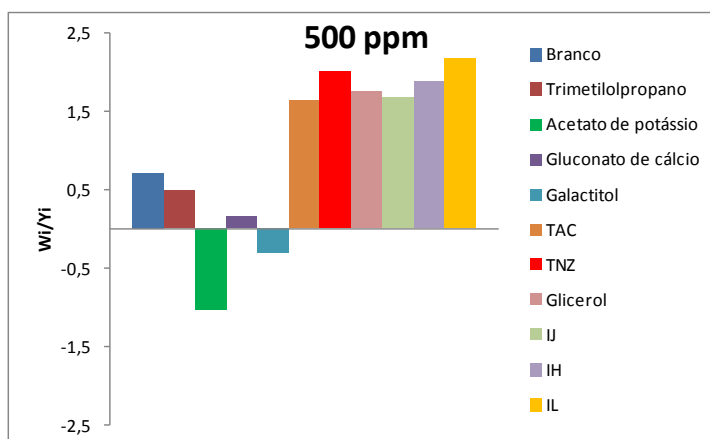
Para além dos sistemas estabilizantes selecionados e da validação dos métodos, o *grade* de PVC é também um fator determinante na aplicação do produto final. Por esse motivo foram

selecionados os *grades* S1200 (para aplicações finais de natureza flexível) e S700 (para aplicações finais de natureza rígida) e os resultados obtidos são apresentados seguidamente nas secções 4.2. e 4.3.

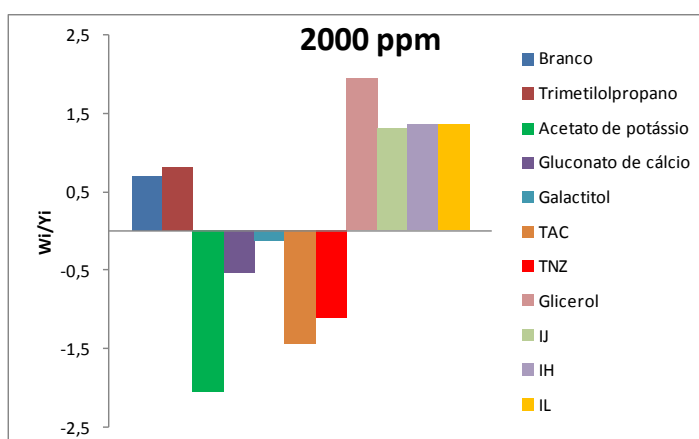
## 4.2. Avaliação da estabilidade térmica do PVC S1200

### 4.2.1. Cor inicial e tempo de degradação – primeira série de resultados

Inicialmente determinou-se a cor inicial do PVC processado com os vários aditivos em estudo. As Figuras 4.3. e 4.4. ilustram os resultados da cor inicial obtidos para o *grade* S1200 aditivado com 500 e 2000 ppm das várias substâncias em estudo, respetivamente.



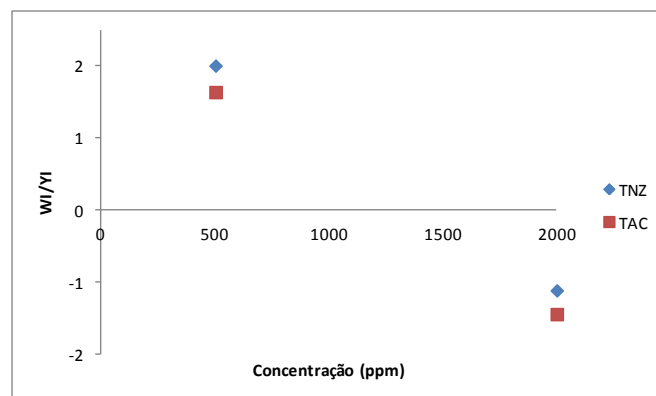
**Figura 4.3.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  para as adituações de 500 ppm e para o branco.



**Figura 4.4.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  para as adituações de 2000 ppm e para o branco.

Os valores de cor inicial foram expressos pelo rácio  $W_i/Y_i$ , sendo que quanto maior esse rácio maior a brancura do PVC processado. Note-se que polímeros com má cor inicial poderão apresentar valores de  $W_i/Y_i$  negativos devido à definição de  $W_i$  (enunciada anteriormente no Capítulo III).

Através dos resultados apresentados (Figura 4.3.) é notável que as aditivações do PVC com concentrações de 500 ppm de TNZ, TAC, glicerol, IJ, IL e IH apresentam resultados superiores ao branco no que concerne a estabilidade térmica do PVC ao nível do impedimento/atraso da formação de cadeias de polímeros. No entanto, para concentrações superiores, nomeadamente para concentrações de 2000 ppm (Figura 4.4.), é possível observar que o índice de brancura diminui drasticamente para o TNZ e para o TAC, tal como ilustrado na Figura 4.5. Desta forma, existe uma concentração para a qual o índice da cor inicial é máxima.



**Figura 4.5.** Relação entre o rácio  $W_i/Y_i$  e a concentração de TNZ e de TAC

No entanto, verifica-se que a cor inicial das aditivações com 2000 ppm de glicerol se mantém praticamente inalterada relativamente à concentração de 500 ppm, não sendo deste modo afetada pela concentração. A cor inicial das aditivações com 2000 ppm de IJ, IL e IH sofreu apenas uma ligeira diminuição, pelo que se pode concluir que o aumento da sua concentração não afeta significativamente a cor inicial do polímero. Os valores de  $W_i/Y_i$  demonstram que estes aditivos (glicerol, IJ, IL e IH) exibem um melhor comportamento ao nível da inibição da formação de sistemas conjugados para concentrações de 2000 ppm do que os restantes aditivos. No entanto, o aumento da concentração destes aditivos, não favoreceu a melhoria dos valores de cor inicial, bem pelo contrário, os valores de cor inicial diminuíram relativamente à concentração de 500 ppm.

Através dos resultados apresentados nas Figuras 4.3. e 4.4. pode também analisar-se o comportamento do acetato de potássio: os valores de WI/YI são negativos para ambas as concentrações, apresentando um menor índice de brancura e, conseqüentemente, um maior índice de amarelecimento para a concentração de 2000 ppm.

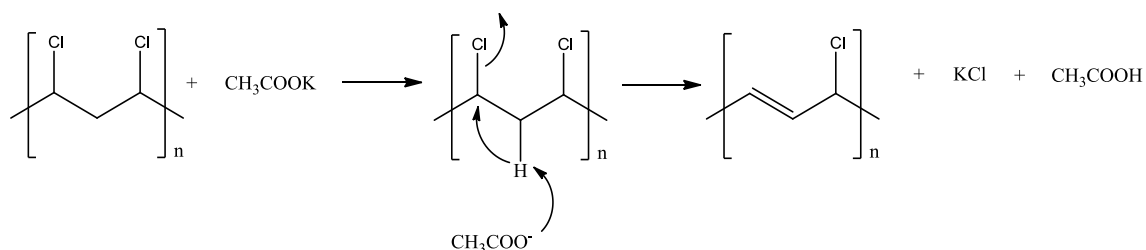
Foram também determinados os tempos de degradação do PVC processado com os vários aditivos para as duas concentrações (500 e 2000 ppm). Na Tabela 4.2. apresentam-se sistematizados os resultados dos tempos de degradação do PVC S1200 com os diferentes aditivos para as concentrações de 0 (branco), 500 e 2000 ppm.

**Tabela 4.2.** Tempos de degradação das amostras de PVC preparadas com diferentes aditivos em duas concentrações (500 e 2000 ppm) e branco.

		Tempo de degradação (min)		
Concentração de aditivo (ppm)		0 (Branco)	500	2000
S1200	Glicerol	80	80	70
	Trihidroximetilpropano		80	80
	IH		95	>125
	IJ		85	>125
	Gluconato de cálcio		95	>125
	IL		110	>125
	TNZ		> 125	>125
	TAC		> 125	>125
	Acetato de potássio		> 125	>125
	Galactitol		>125	>125

Para as aditivações de concentração 500 ppm pode verificar-se que os aditivos que influenciaram fortemente o tempo de degradação, inibindo ou atrasando a desidrocloração, foram o TNZ, o TAC, o acetato de potássio e o galactitol. Estes quatro aditivos apresentaram tempos de degradação superiores a 125 minutos, não tendo sido determinados os tempos de degradação finais, visto que o tempo considerado já era relativamente elevado. No entanto, é de referir que o acetato de potássio apresentou uma cor laranja intensa, o que poderá indicar que sofreu outro

tipo degradação. A formação desta cor poderá provavelmente ser devida à formação de sequências de polienos, de acordo com o mecanismo proposto no Esquema 4.6.



**Esquema 4.6.** Proposta de reação do acetato de potássio com a cadeia polimérica.

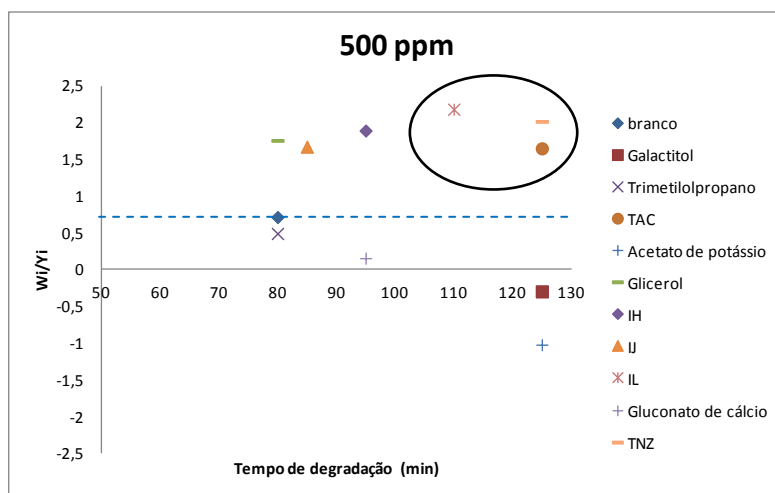
O acetato de potássio, dado conter um catião metálico (o potássio), poderá reagir com o Cl das cadeias poliméricas, captando-o e formando assim uma dupla ligação na cadeia polimérica. Este mecanismo de atuação do potássio poderá justificar o seu mau desempenho a nível da cor inicial, pois como se sabe, sistemas conjugados conferem uma cor desde o amarelo até à cor tijolo consoante o número de ligações duplas. Por outro lado, este mesmo mecanismo poderá justificar o seu bom desempenho a nível do tempo de degradação: os cloros lábeis da cadeia polimérica, ao serem captados pelo potássio, ficam menos disponíveis para reagir com o zinco, impedindo ou atrasando deste modo a formação do cloreto de zinco e a consequente formação do “*Zinc  $\pi$ -Complex*”, responsável pelo abrupto escurecimento do PVC (Folarin and Sadiku, 2011, Bacalogulu et al., 2001).

De entre os PVAc testados, o IL foi o que se destacou com tempo de degradação de 110 minutos, o que representa um incremento de cerca de 30 minutos (em termos relativos cerca de 38%) relativamente ao branco. A diferença apresentada por este tipo de PVA relativamente aos outros (IH e IJ) poderá estar associada ao seu maior grau de hidrólise. Todos os outros aditivos, à exceção dos referidos anteriormente, demonstraram um comportamento semelhante ao PVC não aditivado (branco), apresentando tempos de degradação compreendidos entre 80 e 95 minutos, para o doseamento de 500 ppm.

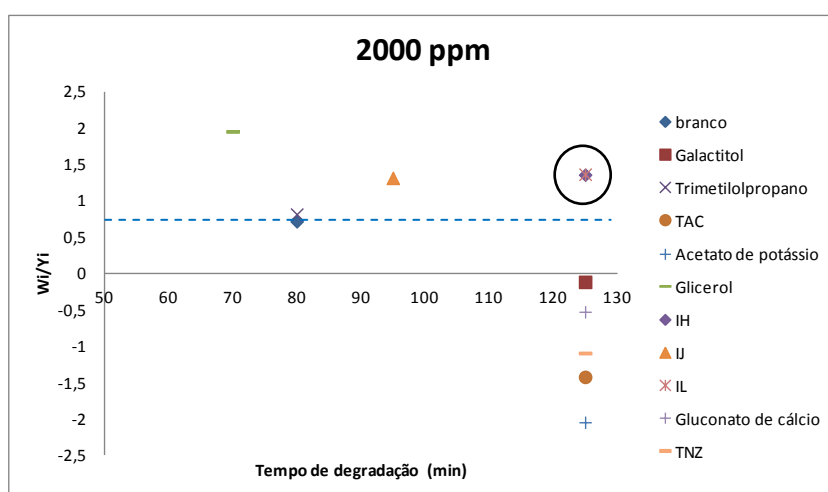
Por outro lado, para as aditivações utilizando a concentração 2000 ppm verifica-se que, na generalidade, ocorre um aumento dos tempos de degradação, com as exceções do trihidroximetilpropano e do glicerol. O aumento da concentração destes dois aditivos no PVC não manifestou qualquer influência no tempo de degradação. Esta observação sugere que estes dois

últimos aditivos não tenham grande impacto na inibição/atraso da reação de desidrocloração e do consequente “Zinc Burning”, talvez devido à sua incapacidade de interatuar com o  $\text{ZnCl}_2$ .

Correlacionando os resultados obtidos na determinação da cor inicial, com os resultados obtidos na determinação do tempo de degradação, pode identificar-se indubitavelmente os aditivos que mais contribuíram para uma melhor estabilidade térmica do PVC. Nas Figuras 4.7 e 4.8. são ilustradas as relações entre o rácio  $W_i/Y_i$  e os tempos de degradação para as diferentes aditificações com concentrações de 500 e 2000 ppm, respetivamente.



**Figura 4.7.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  em função do tempo de degradação para os diferentes aditivos (concentração de aditivção no PVC de 500 ppm) e do branco.



**Figura 4.8.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  em função do tempo de degradação para os diferentes aditivos (concentração de aditivção no PVC de 2000 ppm) e do branco.

A análise dos gráficos representados nas Figuras 4.7. e 4.8. permite identificar quais os aditivos que desempenharam um maior papel na estabilidade térmica do PVC, tratando-se daqueles que possuem um maior rácio  $W_i/Y_i$  e um maior tempo de degradação. Graficamente estes aditivos podem ser encontrados no canto superior direito das figuras. Assim sendo, para as aditivações de 500 ppm o TNZ e o TAC são os aditivos que contribuíram significativamente para a melhoria da estabilidade térmica do PVC, quer ao nível da cor inicial do polímero, quer no tempo de degradação. Com uma baixa concentração destes aditivos (500 ppm) é possível obter um tempo de degradação superior a 125 minutos e simultaneamente garantir uma ótima cor inicial ao PVC. No entanto, embora o aumento das suas concentrações para 2000 ppm tenha mantido os tempos de degradação superiores a 125 minutos, este aumento de concentração traduziu-se numa drástica redução dos valores de cor inicial do polímero, expressos pelo rácio  $W_i/Y_i$ . Tal como referido anteriormente na análise da cor inicial, poderá existir uma correlação entre o doseamento de aditivo e a cor inicial do polímero: a partir de uma determinada concentração (concentração ótima), para a qual a cor inicial do polímero é máxima, a cor inicial do polímero diminui. Com o intuito de confirmar esse mesmo facto e determinar essa concentração ótima será, posteriormente, realizado um estudo mais detalhado para concentrações intermédias destas duas substâncias no PVC (secção 4.2.2).

Relativamente ao IL, o seu desempenho revelou-se intermédio apresentando uma boa cor inicial e tempos de degradação de 110 minutos e superiores a 125 minutos, para as concentrações de 500 ppm e 2000 ppm, respetivamente. O IH também apresentou bons resultados na estabilidade térmica do PVC (embora ligeiramente inferiores aos do IL) apresentando uma boa cor inicial e tempos de degradação de 95 minutos e superiores a 125 minutos para as concentrações de 500 ppm e 2000 ppm, respetivamente. Estes resultados são expectáveis, uma vez que normalmente a estabilidade térmica aumenta com o aumento da concentração de aditivo no PVC. Por seu turno, contrariamente ao TNZ e ao TAC, o aumento da concentração dos agentes IL e IH não teve uma influência significativa na cor inicial do polímero, a qual continuou a apresentar uma elevada melhoria (cerca de 50%) relativamente ao branco. Deste modo, para a concentração de 2000 ppm, o IL e o IH revelaram-se os aditivos com melhor desempenho na estabilidade térmica do PVC.



Para a concentração de 500 ppm, o PVC aditivado com gluconato de cálcio apresentou um tempo de degradação semelhante ao PVC não aditivado. No entanto, para a concentração de 2000 ppm, verifica-se um aumento no tempo de degradação do PVC aditivado com esta substância. Porém, é apreciável uma diminuição acentuada na cor inicial com o aumento da sua concentração.

Relativamente ao trihidroximetilpropano pode verificar-se que, para ambas as concentrações, as amostras preparadas com este aditivo encontram-se ao mesmo nível do branco. Assim sendo, o trihidroximetilpropano praticamente não influenciou o tempo de degradação nem a cor inicial do polímero. Deste modo, pode dizer-se que não desempenhou qualquer papel de estabilizante no PVC, não possuindo características estabilizantes na formulação de PVC utilizada.

Quanto à aditivação do PVC com 500 ppm de glicerol, é notável uma melhoria da cor inicial do polímero relativamente ao branco (cerca de 70%) mas, no entanto, não houve alteração do tempo de degradação. Ao aumentar a sua concentração para 2000 ppm, verifica-se um ligeiro aumento da cor inicial mas por outro lado ocorre uma ligeira diminuição do tempo de degradação (10 minutos). No entanto, uma vez que não foram efetuadas réplicas das diferentes amostras de PVC, devido ao tempo limitado para a concretização deste trabalho, esta diferença de 10 minutos poderá não ser significativa e estar associada a erros experimentais. De qualquer modo, através da análise dos resultados da cor inicial poderá ser viável afirmar que o glicerol inibiu ou atrasou a formação de ligações duplas conjugadas através da substituição dos cloretos alílicos, impedindo deste modo a descoloração do polímero. No entanto, tendo por base os mecanismos envolvidos na degradação do PVC quando se utilizam estabilizantes à base de cálcio e zinco enunciados na secção 2.5.1. do capítulo II, como produto destas reações de substituição, o HCl produzido em grandes quantidades poderá ter acelerado o consumo de cálcio, formando-se  $ZnCl_2$ , ocorrendo consequentemente um abrupto escurecimento no PVC. Este comportamento dos aditivos estabilizantes é conhecido por coestabilizante de curto prazo, do inglês "*short-term*" (Benavides et al., 1998b) e o seu modo de atuação segue o Esquema 2.19. b) apresentado anteriormente na secção 2.5.1.

Através das Figuras 4.7. e 4.8. também é possível observar que o acetato de potássio e o galactitol conferem algum amarelecimento ao polímero mas atrasam significativamente o tempo de degradação. O modo de atuação do acetato de potássio no processo de estabilização do PVC foi antecipadamente comentado e proposto um mecanismo de ação (Esquema 4.6.). Como anteriormente referido, os coestabilizantes de longo prazo (do inglês "*long-term*") inibem ou

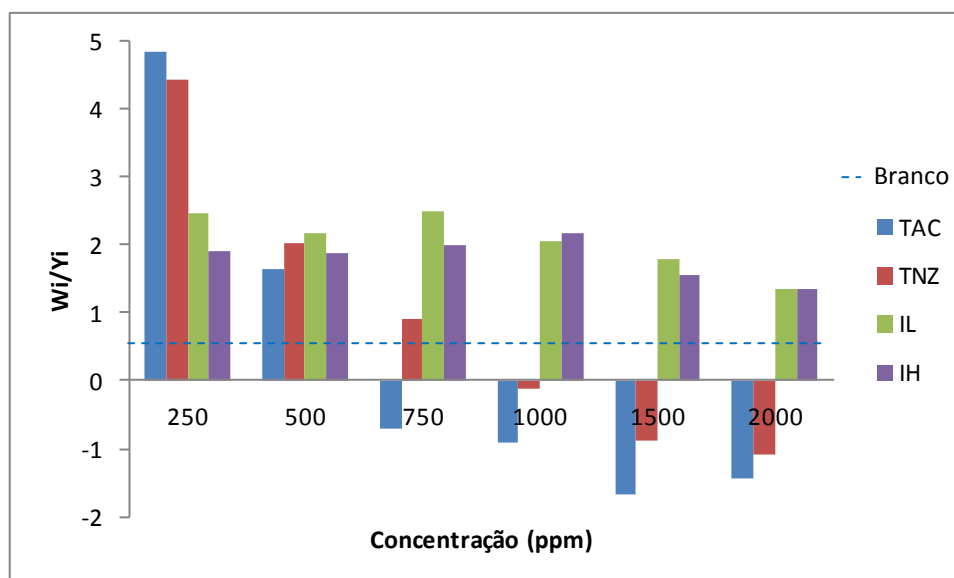
atrasam a desidrocloração, pois reagem com o ácido clorídrico já libertado, formando compostos estáveis e não catalíticos para a degradação térmica. Porém, não inibem a formação das ligações duplas (Benavides et al., 1998a). O modo de atuação deste tipo de coestabilizantes, nomeadamente do gluconato de cálcio, segue um mecanismo similar ao apresentado anteriormente no esquema 2.19.a), na seção 2.5.1. do capítulo II. Verifica-se igualmente que com o aumento da concentração destes dois aditivos no PVC o tempo de degradação se manteve superior a 125 minutos.

Após a análise destes resultados, conclui-se que as substâncias que desempenharam um melhor comportamento na estabilidade térmica do PVC foram o TNZ, o TAC e o IL, pelo que o seu efeito de (co)estabilização no PVC processado à base de estabilizantes Ca/Zn merece ser aprofundado. Embora o IH para a concentração de 500 ppm não tenha demonstrado um efeito de (co)estabilizante tão elevado quanto os aditivos anteriormente referidos foi também incluído nesse estudo. Esta escolha reside no facto do IH se tratar de um PVAc tal como o IL e o IH mas possuírem graus de hidrólise diferentes, considerando-se a hipótese do grau de hidrólise afetar de alguma forma a estabilidade térmica do PVC. Por esse motivo, numa segunda fase, procedeu-se a um estudo mais detalhado sobre estes quatro aditivos, onde foram estudadas outras gamas de concentrações de aditivação destas substâncias no PVC (secção 4.2.2.).

#### **4.2.2. Cor inicial e tempo de degradação – Segunda série de resultados**

Como previamente referido, esta série de resultados é referente ao estudo do efeito de estabilidade térmica do PVC aditivado com o incremento das concentrações das quatro substâncias (TNZ, TAC, IL e IH) que apresentaram os melhores resultados no estudo preliminar da estabilidade térmica do PVC (cor inicial e tempo de degradação).

Na Figura 4.9. são observados os rácios  $W_i/Y_i$  para as diferentes substâncias com várias concentrações no PVC (250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm).

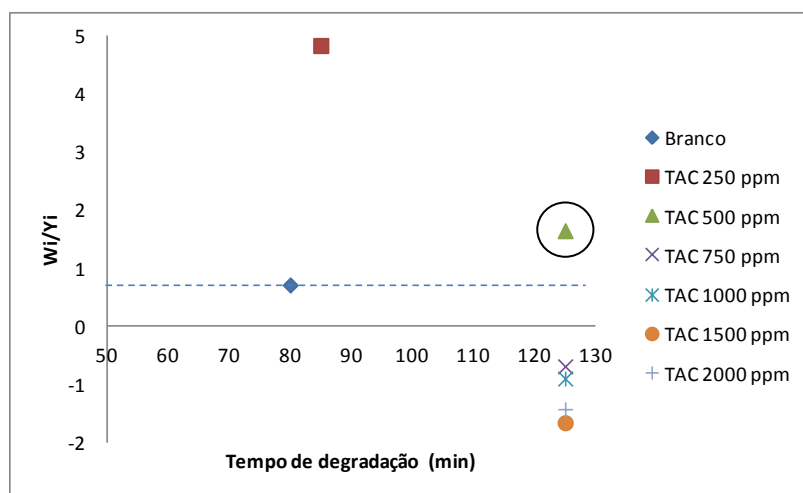


**Figura 4.9.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  em função da concentração de aditivo.

Através da Figura 4.9. podemos observar o efeito dos diferentes aditivos na cor inicial do PVC. De entre os diferentes aditivos, destacam-se os PVAc: o IL e o IH, uma vez que a sua adição ao PVC se traduziu numa melhoria da cor inicial, mantendo-se o rácio  $W_i/Y_i$  praticamente constante e superior ao branco com o incremento das suas concentrações no PVC. Se, por um lado, a cor inicial do PVC processado não é praticamente afetada pela concentração destes aditivos, por outro, pode observar-se que a cor inicial do PVC aditivado com TAC e TNZ está fortemente relacionada com as suas concentrações. Para o PVC processado aditivado com 250 ppm obtiveram-se excelentes resultados na cor inicial para ambos os aditivos (TAC e TNZ), tendo os rácios  $W_i/Y_i$  atingido valores muito superiores aos rácios de  $W_i/Y_i$  para o PVC processado aditivado com os PVAc. No entanto, com o aumento das suas concentrações para 500 ppm, verifica-se que os rácios  $W_i/Y_i$  diminuíram. Para esta concentração de aditivação, é de salientar que todos os aditivos conferiram uma boa cor inicial ao PVC relativamente à cor inicial do branco, com rácios de  $W_i/Y_i$  semelhantes entre si. A partir desta concentração de aditivação, para as substâncias TAC e TNZ, é visível que os rácios  $W_i/Y_i$  diminuem significativamente, principalmente para o PVC adicionado com TAC que para a concentração de 750 ppm apresenta já valores negativos de  $W_i/Y_i$ . Eventualmente esta diminuição do índice de brancura e o aumento do índice de amarelecimento poderão estar relacionados com o seu modo de atuação no PVC.

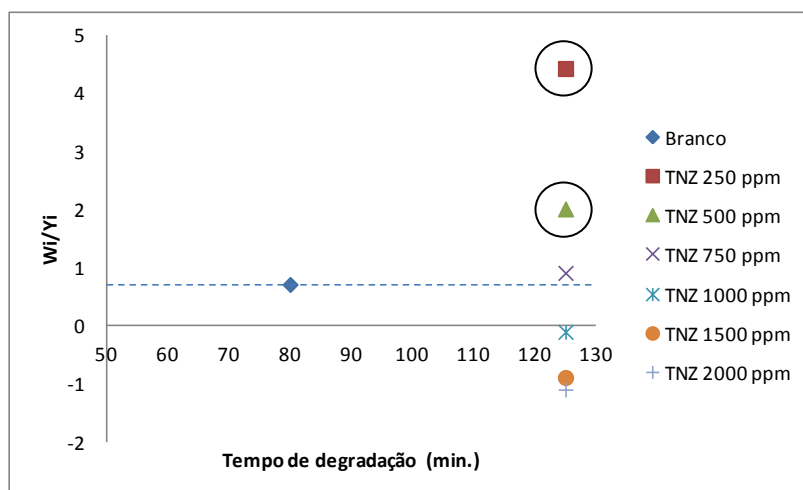
De seguida será realizada uma abordagem do efeito dos vários aditivos (TAC, TNZ, IL e IH) usando diferentes concentrações na estabilidade térmica do PVC. Na figura 4.10. encontram-se ilustradas

as relações entre o rácio  $W_i/Y_i$  e os tempos de degradação para o TAC nas várias concentrações de aditivção.



**Figura 4.10.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  em função do tempo de degradação para as diferentes concentrações de aditivo TAC e do branco.

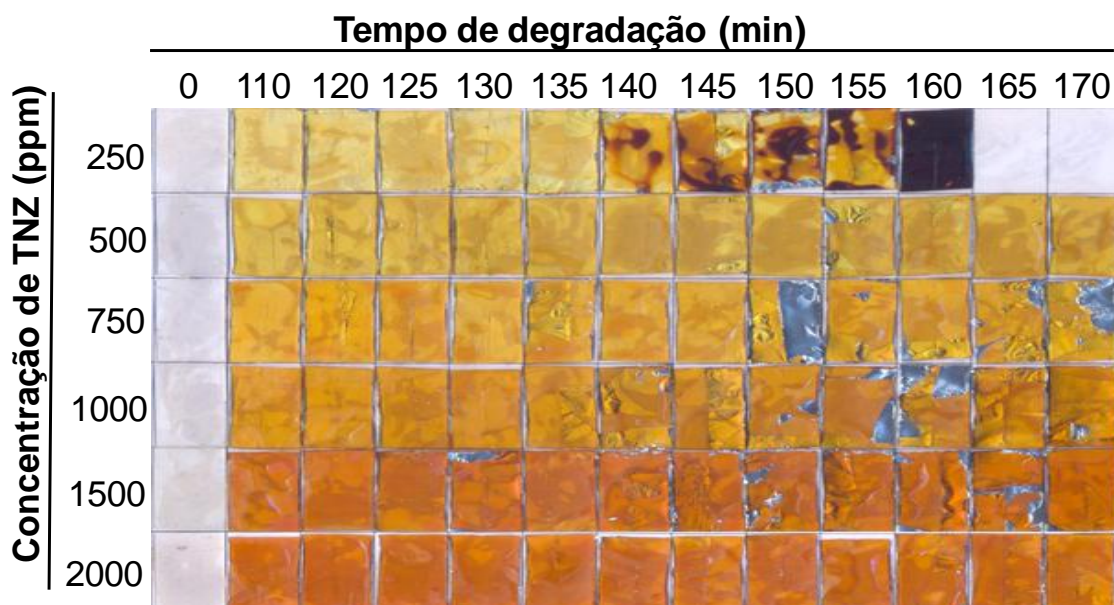
Através da Figura 4.10. é possível observar que o TAC 250 ppm confere uma ótima cor inicial ao PVC (a melhor relativamente às outras concentrações), com um incremento da sua melhoria de cerca do quádruplo em relação ao branco. Se por um lado, confere esta cor inicial extraordinária, por outro o tempo de degradação é afetado. O tempo de degradação obtido é de 85 minutos, enquanto o do branco é de 80 minutos, ou seja, não se verifica um aumento significativo do tempo de degradação relativamente ao branco. Já a concentração de 500 ppm para além de conferir uma boa cor inicial ao PVC, com um incremento do dobro do valor do rácio  $W_i/Y_i$  do branco, possui um tempo de degradação superior a 125 minutos. Para concentrações superiores a esta, os tempos de degradação mantêm-se superiores a 125 minutos, mas a cor é bastante afetada, assumindo valores de rácios  $W_i/Y_i$  negativos, como já visto anteriormente (secção 4.2.1). Assim, para este aditivo a concentração que oferece melhores relações cor inicial / tempo de degradação, tendo assim um maior impacto na estabilidade térmica do PVC é a de 500 ppm.



**Figura 4.11.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  em função do tempo de degradação para as diferentes concentrações de aditivo TNZ e do branco.

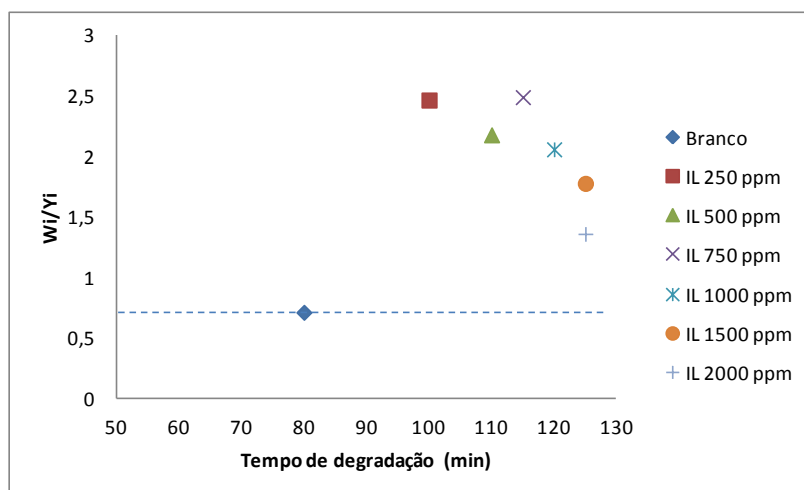
Relativamente ao TNZ, como demonstra a Figura 4.11., uma concentração de 250 ppm confere boa cor inicial ao PVC, com um incremento de melhoria de cerca de cinco vezes superior ao branco, e simultaneamente possui um tempo de degradação superior a 125 minutos. Deste modo, para a concentração de 250 ppm, o TNZ apresentou resultados significativamente superiores na estabilidade térmica do PVC do que o TAC. Dado que o TNZ se revelou altamente eficiente na estabilidade térmica do PVC, resolveu-se ir mais longe e prolongou-se o tempo de permanência na estufa (a 190°C) até aos 170 minutos, de modo a determinar o tempo de degradação do filme de PVC. A Figura 4.12. ilustra o progresso da cor dos provetes ao longo do tempo de permanência da estufa. Com este aumento do tempo de permanência na estufa, verificou-se que o tempo de degradação do TNZ 250 ppm é 135 minutos. É notável que a carbonização ocorre de uma forma progressiva e bastante lenta, começando a carbonizar aos 140 minutos e atingindo uma carbonização total de todo o provete aos 160 minutos, sugerindo uma velocidade de degradação relativamente lenta. Como se pode ainda observar através da mesma figura, as restantes concentrações de TNZ não chegaram a atingir a carbonização até aos 170 minutos. Em termos práticos, os provetes estiveram praticamente três horas de permanência na estufa a 190°C, o que já é considerada uma estabilidade térmica para o PVC muito elevada. Porém, é visível que o filme inicialmente se apresentava praticamente transparente e adquiriu uma cor amarelada com a permanência na estufa, sendo esta cor mais forte com o aumento da concentração do aditivo, chegando a atingir a cor tijolo para as concentrações de 1500 e 2000 ppm. Isto sugere que o TNZ esteja a desempenhar um papel fulcral na desidrocloração da cadeia

polimérica, mas por outro lado deverá estar a contribuir para um aumento significativo do número de sistemas conjugados. Ainda relativamente à Figura 4.12., é de salientar que, como estes provetes foram embrulhados numa película de papel de alumínio, devido ao efeito da temperatura esta ficou agarrada ao PVC, dificultando a sua remoção, razão pela qual os provetes não se apresentam totalmente limpos.

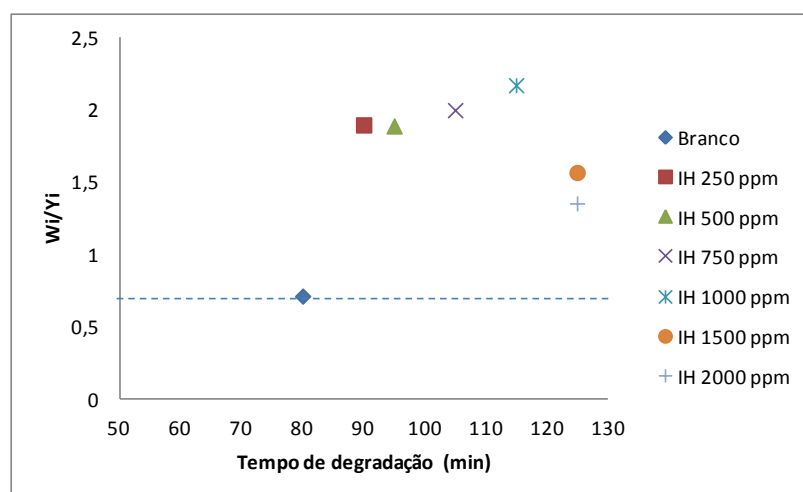


**Figura 4.12.** Progresso da cor dos provetes de PVC aditivado com as várias concentrações de TNZ ao longo do tempo de permanência da estufa.

Relativamente ao comportamento dos PVAc (IH e IL) na estabilidade térmica do PVC, irá ser realizada uma discussão paralela. Nas Figuras 4.13. e 4.14. encontram-se ilustradas as relações entre o rácio WI/YI e os tempos de degradação para o IL e para o IH nas várias concentrações de aditivação, respetivamente.



**Figura 4.13.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  em função do tempo de degradação para as diferentes concentrações de aditivo IL e do branco.



**Figura 4.14.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  em função do tempo de degradação para as diferentes concentrações de aditivo IH e do branco.

Da observação das Figuras 4.13 e 4.14., constata-se que o provete de PVC aditivado com IL apresenta melhores tempos de degradação do que o provete de PVC aditivado com IH, embora esta diferença não seja muito significativa. A título demonstrativo, para a concentração de ativação de 250 ppm o tempo de degradação do IL é de 100 minutos, enquanto o tempo de degradação do IH é de 90 minutos. A diferença dos tempos de degradação encontrada para as ativações de 250, 500, 750 e 1000 ppm destes dois aditivos, difere entre os 5 e os 15 minutos.

Embora estas diferenças não sejam muito significativas, parecem indicar que, para estas mesmas concentrações, o IL possui um efeito de estabilização ligeiramente superior ao nível da desidrocloração do que o IH. Já para as concentrações mais elevadas (1500 e 2000 ppm), ambos os aditivos possuem tempos de degradação superiores a 125 minutos. Relativamente à cor inicial, ambos conferem uma cor inicial ao PVC superior à do branco em todas as concentrações. No entanto, em norma, o IL confere valores de rácio  $W_i/Y_i$  melhores do que o IH, apesar das diferenças não serem muito significativas. Também se pode constatar, para ambos os aditivos, que as cores iniciais conferidas ao PVC por estes são mais baixas para as concentrações de 1500 e 2000 ppm. No entanto, mesmo para estas concentrações elevadas de aditivo, é notório que existe uma melhoria de cor inicial em cerca do dobro relativamente ao PVC não aditivado, contrariamente ao TNZ e ao TAC. Estes resultados levam a crer que o IL e o IH possuam um papel ativo na estabilidade térmica do PVC. Este facto irá novamente ser abordado e discutido mais pormenorizadamente na secção 4.4..

### **4.2.3. Métodos complementares de caracterização**

De forma a complementar os resultados obtidos através dos métodos internos da CIRES (Método da determinação do tempo de degradação e Método da determinação da cor inicial), e numa primeira tentativa de obter alguma evidência sobre os mecanismos envolvidos na degradação térmica do PVC, foram realizadas algumas análises na Universidade de Aveiro, tais como a Termogravimetria sob atmosfera de azoto (TG), a Espectroscopia de Refletância Difusa (UV-VIS) e a Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR). Para tal foram apenas analisadas as amostras que obtiveram os resultados mais representativos. De seguida apresentam-se os resultados obtidos através destas técnicas.

#### **4.2.3.1. Termogravimetria sob atmosfera de azoto (TG)**

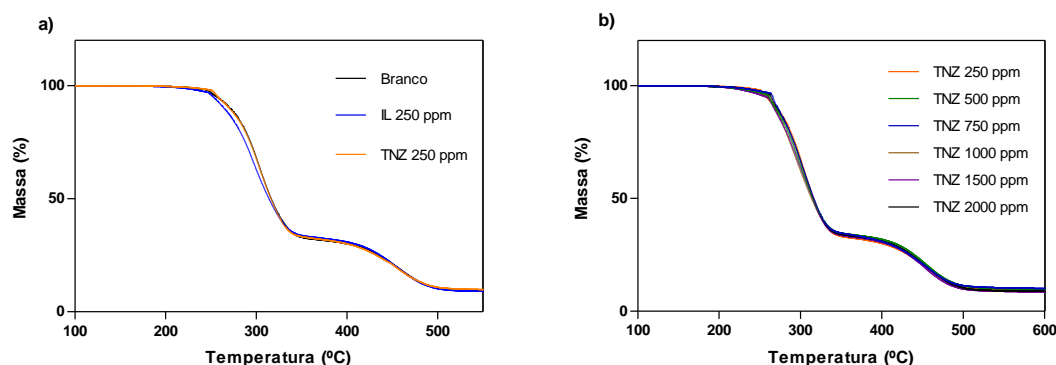
A técnica de termogravimetria é uma técnica frequentemente utilizada no estudo da degradação de polímeros, nomeadamente do PVC. A utilização desta técnica no estudo da degradação do PVC tem sido reportada por vários investigadores e geralmente ocorre em duas etapas. A primeira



etapa, localizada na gama de temperaturas de 200 a 375°C, traduz o processo de desidrocloração (Miranda et al., 1999, Gonzalez et al., 2006). Em mais detalhe, esta etapa encontra-se dividida em duas sub-etapas que estarão relacionadas com a estereoregularidade do polímero (Gonzalez et al., 2006). Por outro lado, Jiménez et al. (2000) consideram que esta etapa é uma inter-relação de dois processos diferentes: inicialmente ocorre a vaporização do plastificante e posteriormente a reação de desidrocloração. Como estes dois processos ocorrem a temperaturas muito próximas, os dois picos sobrepõem-se.

Relativamente à segunda etapa, as opiniões divergem. Miranda et al. (1999) afirmam que esta segunda etapa, localizada entre 375 e 512°C, é referente à formação de tolueno e pequenas quantidades de grupos alquilo aromáticos e à produção de um resíduo carbonizado. Já Gonzalez et al. (2006) referem que esta segunda etapa corresponde à volatilização das estruturas conjugadas formadas aquando a desidrocloração. Alguns investigadores afirmam ainda que esta segunda etapa está relacionada com o processo de carbonização (Jiménez et al., 2000).

Na Figura 4.15. a) são apresentados os termogramas dos filmes de PVC sem (co)estabilizante (branco) e com 250 ppm dos (co)estabilizante mais promissores, IL e TNZ. Na Figura 4.15. b) são apresentados os termogramas dos filmes de PVC aditivados com TNZ para várias concentrações (250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm). Salienta-se que ambos os termogramas foram obtidos sob atmosfera de azoto para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.



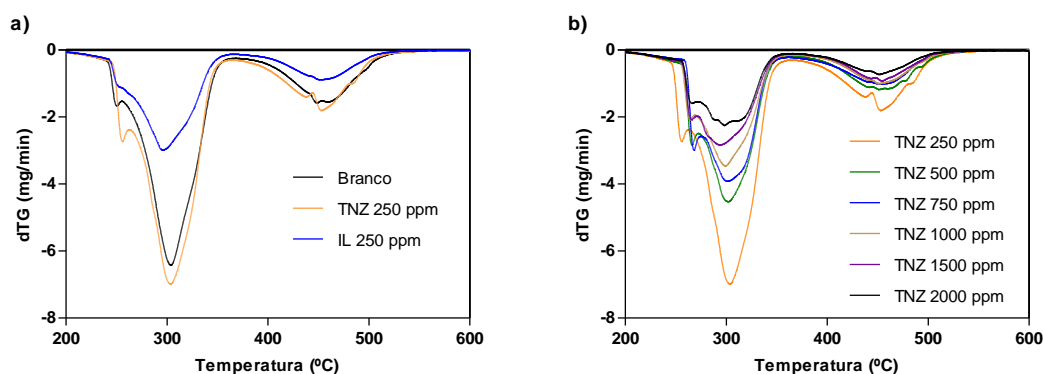
**Figura 4.15.** Termogramas dos filmes de PVC obtidos sob atmosfera de azoto e velocidade de aquecimento de 10°C/min: a) branco e PVC aditivado com IL e TNZ (ambos 250 ppm); b) PVC aditivado com as várias concentrações de TNZ (250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm).

Relativamente aos termogramas representados nas Figura 4.15. a) e b), é possível identificarem-se duas etapas: a primeira situada entre 240 e 350°C, associada a uma perda de massa de cerca de 65%, e a segunda etapa tem lugar entre 410 e 490°C, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 25%, o que se encontra em concordância com a literatura anteriormente referida.

De acordo com os resultados apresentados e discutidos na secção 4.2.2., seria espectável que existissem diferenças significativas nos termogramas das diferentes amostras de PVC. No entanto, como se pode observar a partir da Figura 4.15. a) e b), os termogramas das várias amostras de PVC são praticamente coincidentes. Este facto pode ser explicado com base no princípio do funcionamento dos dois métodos. O método da determinação do tempo de degradação é um método estacionário, isto é, a temperatura é mantida constante (190°C) e os provetes vão sendo retirados da estufa ao longo do tempo. Já a termogravimetria é um método dinâmico, onde a temperatura vai aumentando ao longo do tempo (25°C a 600°C). Por outro lado, a atmosfera sob a qual ocorrem os processos de degradação é também distinta. O método da determinação do tempo de degradação é realizado sob atmosfera ambiente, enquanto a termogravimetria é realizada sob atmosfera de azoto. Os factos descritos acima tornam, deste modo, estes dois métodos completamente distintos, e por esse mesmo motivo não é possível estabelecer uma correlação entre estes dois métodos.

Uma vez que os termogramas das diferentes amostras de PVC não apresentam diferenças entre elas, como referido anteriormente, determinaram-se as respetivas derivadas, as quais se encontram representadas na Figura 4.16.

É de realçar que a curva termogravimétrica derivada não possui mais informação do que a curva termogravimétrica, apenas apresenta os dados de uma forma mais explícita, possibilitando detetar pequenas variações de perda de massa que podem não ser visíveis através das curvas termogravimétricas. A termogravimetria derivada permite identificar a ocorrência de duas subetapas no primeiro intervalo como referido na literatura (Miranda et al., 1999, Jiménez et al., 2000, Gonzalez et al., 2006), as quais não são detetáveis através dos termogramas. Por outro lado, a derivada das curvas termogravimétricas também permite visualizar mais facilmente a temperatura inicial de degradação, a temperatura final de degradação e a temperatura para a qual a velocidade de perda de massa é máxima.



**Figura 4.16.** Derivadas dos termogramas dos filmes de PVC obtidos através dos termogramas representados na Figura 4.15.: a) branco e PVC aditivado com IL e TNZ (ambos 250 ppm); b) PVC aditivado com as várias concentrações de TNZ (250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm).

Através da Figura 4.16.a) verificam-se algumas diferenças entre os três filmes, nomeadamente ao nível da temperatura à qual o processo tem início e ao nível das velocidades de degradação na etapa de desidrocloração. O branco possui uma temperatura de início de degradação (241°C) ligeiramente inferior à temperatura do IL (243°C), sendo esta por sua vez inferior à do TNZ (245°C). Isto significa que o branco inicia o seu processo de degradação ligeiramente antes do IL, e este antecede o seu processo de degradação relativamente ao TNZ. Embora estas diferenças sejam pouco significativas, é possível afirmar que o TNZ será ligeiramente mais estável do que o IL e o branco. Por outro lado, no que concerne à velocidade de degradação, o TNZ é o que possui uma maior velocidade de degradação (a velocidade máxima de perda de máxima é de 7,00mg/min) relativamente próxima da velocidade máxima de degradação do branco (6,45mg/min). Já o IL possui uma velocidade de degradação inferior, com uma perda de massa máxima de 3,00mg/min. A temperatura final desta etapa de degradação dos três filmes é similar, rondando os 360°C. Relativamente à segunda etapa, correspondente à carbonização, verifica-se que os três filmes possuem temperaturas de início e de fim equivalentes na ordem dos 370 e dos 530°C, respetivamente. Nesta etapa de degradação, verifica-se novamente que o TNZ e o branco possuem velocidades de degradação superiores ao IL.

Através da Figura 4.16 b) é possível verificar que o TNZ 250 ppm possui uma temperatura de início de degradação de 245°C, sendo esta inferior às temperaturas de início de degradação das amostras preparadas com as restantes concentrações (cerca de 256°C). Além disso, o TNZ 250 ppm apresenta uma velocidade de perda de massa significativamente superior quando

comparado com as amostras preparadas com as restantes concentrações. Estes factos apontam para uma menor estabilidade térmica do filme de PVC com TNZ 250 ppm face aos filmes de PVC com TNZ preparadas com as restantes concentrações. Em relação às outras concentrações de TNZ, embora as diferenças entre as suas curvas termogravimétricas derivadas não sejam tão significativas como para o primeiro caso apresentado (TNZ 250 ppm), é possível reparar que estas seguem uma determinada tendência: a velocidade de perda de massa é menor com o aumento de concentração de aditivo. Isto significa à partida que quanto maior a concentração, menor será a velocidade da reação de desidrocloração.

A título ilustrativo, na Tabela 4.3 encontram-se representados os tempos de degradação obtidos através da análise do método da determinação da cor inicial (secções 4.2.1 e 4.2.2.) e respetivas as velocidades máximas de perda de massa obtidas através da análise das derivadas dos termogramas para as diferentes amostras de PVC.

**Tabela 4.3.** Tempos de degradação e respetivas velocidades máximas de perda de massa para as várias amostras de PVC.

Amostras de PVC	Tempo de degradação (min)	Velocidade máxima de perda de massa (mg/min)
Branco	80	6,5
TNZ 250 ppm	135	7
TNZ 500 ppm	>170	4,5
TNZ 750 ppm	>170	3,9
TNZ 1000 ppm	>170	3,5
TNZ 1500 ppm	>170	2,9
TNZ 2000 ppm	>170	2,2

Através da Tabela 4.3. pode observar-se que o TNZ 250 ppm possui uma velocidade máxima de perda de massa (7 mg/min) superior às restantes concentrações, tal como já tinha sido referido anteriormente. Os resultados apresentados na mesma tabela indicam que com o aumento da concentração de aditivo, a velocidade máxima de perda de massa diminui, o que também já não é novidade. É possível observar que o PVC aditivado com TNZ 250 ppm apresenta um tempo de degradação de 135 minutos e uma velocidade máxima de perda de massa de 7 mg/min, enquanto para as restantes concentrações de aditivação as amostras de PVC possuem tempos de degradação superiores a 170 minutos e velocidades máximas de perda de massa bastante inferiores a 7 mg/min. Assim, os dados obtidos pela análise termogravimétrica aparentemente apresentam conformidade com os resultados obtidos pelo método da determinação do tempo de

degradação. Os resultados apresentados na Tabela 4.3. apontam para uma certa tendência: o aumento da concentração de aditivo traduz-se em valores máximos de velocidade de perda de massa inferiores, apontando para tempos de degradação superiores.

Relativamente à fase de carbonização, as derivadas dos termogramas seguem a mesma tendência que na etapa de desidrocloração, isto é, as velocidades de perda de massa são crescentes na seguinte ordem  $TNZ\ 2000 < TNZ\ 1500 < TNZ\ 1000 < TNZ\ 750 < TNZ\ 500 < TNZ\ 250$ . No entanto, como é óbvio as velocidade de reação são mais baixas do que durante a desidrocloração.

#### **4.2.3.2. Espectroscopia de Refletância Difusa (UV-VIS)**

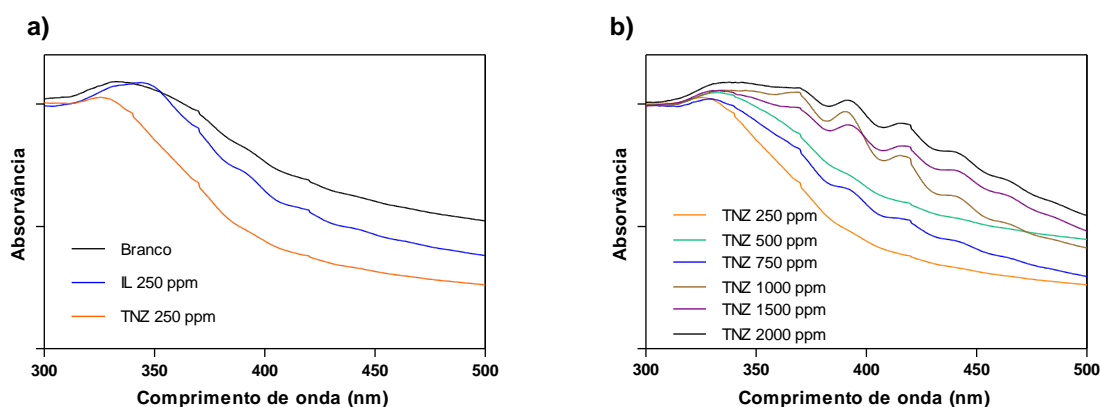
Como já foi referido várias vezes ao longo deste trabalho a degradação térmica do PVC está associada à libertação de cloro das cadeias poliméricas e consequentemente à formação de ligações duplas conjugadas. Sabe-se que os grupos  $C=C$  são grupos cromóforos capazes de absorver radiação UV-VIS, sofrendo transições eletrónicas moleculares. Assim sendo, relacionando este facto com a Lei de Beer-Lambert, a qual se encontra expressa na Equação 4.1., é possível afirmar que quanto maior for a absorvência medida, maior será a concentração em ligações  $C=C$ .

$$A = \varepsilon . c . L \qquad \text{Equação 4.1.}$$

Onde  $A$  é a absorvência medida,  $\varepsilon$  é o coeficiente de absorção molar,  $c$  é a concentração da substância e  $L$  é o comprimento do caminho ótico que a luz percorreu sob a amostra, é possível utilizar esta técnica para avaliar o efeito dos (co)estabilizantes sobre o processo de degradação, nomeadamente ao nível da formação de ligações duplas.

No entanto, apenas tendo sido realizado um ensaio qualitativo das diferentes amostras de PVC, é possível observar-se o efeito dos (co)estabilizantes sobre o processo de degradação através do deslocamento dos picos de absorvência para comprimentos de onda maiores (radiação visível) com o aumento do teor em sistemas conjugados. Assim, recorreu-se a esta técnica com o intuito de observar diferentes intensidades de absorvências nos diversos provetes de PVC (provetes utilizados nas determinações das cores iniciais). Esta técnica foi restrita aos provetes de PVC branco e aditivados com IL (250 ppm) e com TNZ (250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm), dada a

disponibilidade limitada do aparelho. Na Figura 4.17. apresentam-se os espectros de absorvência obtidos.



**Figura 4.17.** Espectros normalizados de absorvência UV-Vis para os diferentes provetes: a) Branco, PVC aditivado com 250 ppm de IL e provete de PVC aditivado com 250 ppm de TNZ; b) PVC aditivado com 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm de TNZ.

Relativamente à Figura 4.17. a), é possível observar algumas diferenças nas absorvências dos diferentes provetes, sendo a mais significativa relativa à absorvência do TNZ comparativamente à absorvência do branco e do IL: o TNZ possui uma menor absorvência do que o IL e o branco. Outro fator igualmente importante é relativo ao comprimento de onda de máxima absorvência: um deslocamento deste para comprimentos de onda superiores (radiação visível) significa que o teor em sistemas conjugados é maior. Assim, pode também constatar-se que o pico de absorvência do PVC aditivado com TNZ se encontra ligeiramente deslocado para comprimentos de onda inferiores (mais próximos da radiação UV) relativamente aos do IL e do branco. Estas observações significam que o PVC aditivado com TNZ possui uma menor concentração em sistemas conjugados. Por outro lado, os espectros de absorvência do IL e do branco são semelhantes. No entanto, é possível observar que o branco apresenta uma absorvência superior comparativamente ao IL, o que indica que o branco possui uma concentração superior em sistemas conjugados. Em suma, pode concluir-se que o efeito (co)estabilizante ao nível da inibição/atraso da formação de cadeias de polímeros é crescente na seguinte ordem: branco, IL e TNZ. Estes resultados confirmam e fundamentam os resultados obtidos na evolução da cor inicial apresentados na secção 4.2.2..

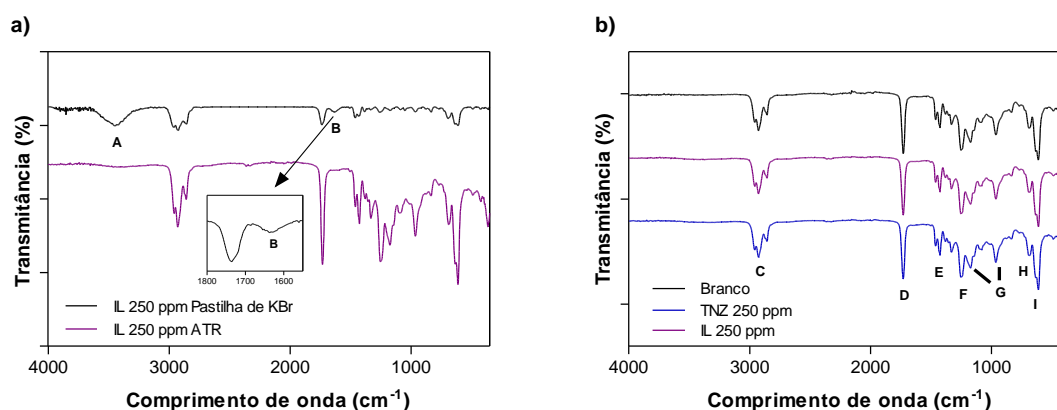
Relativamente à análise dos espectros de absorvência difusa UV-VIS para os provetes de PVC aditivados com TNZ nas diversas concentrações (Figura 4.17. b)) existem diferenças óbvias entre os respetivos espetros: quanto maior é a concentração de aditivo, maior a absorvência para comprimentos de onda superiores (radiação visível). As composições de PVC aditivadas com concentrações de 750, 1000, 1500 e 2000 ppm possuem picos de absorvência para comprimentos de onda superiores que não são visíveis para as concentrações de 250, 500 ppm. É também possível verificar que a intensidade de absorvência para comprimentos de onda superiores é crescente na seguinte ordem: TNZ 750 ppm < TNZ 1000 ppm < TNZ 1500 ppm < TNZ 2000 ppm. Estas observações sugerem um maior teor em cadeias de polienos com o aumento da concentração de aditivo, que se traduz num amarelecimento do PVC. Relativamente ao TNZ 250 ppm, ao TNZ 500 ppm observa-se que ambos possuem um único pico de absorvência para comprimentos de onda inferiores às restantes concentrações, sendo o do TNZ 250 ppm ligeiramente inferior ao do TNZ 500 ppm. Deste modo, poderá considerar-se que o PVC aditivado com menor concentração de aditivo possui um menor teor em sistemas conjugados. Assim, poderemos considerar que o teor em sistemas conjugados está relacionado com a concentração de aditivo no PVC: uma maior concentração em aditivos, traduz-se num maior teor em cadeias de polienos.

Os resultados obtidos através desta técnica confirmam e reforçam os resultados obtidos através do método de determinação da cor inicial. O efeito de melhor agente coestabilizante na inibição das ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica é superior na seguinte ordem: TNZ 250 ppm > TNZ 500 ppm > TNZ 750 ppm > TNZ 1000 ppm > TNZ 1500 ppm > TNZ 2000 ppm.

#### **4.2.3.3. Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR)**

Recorreu-se ainda à espectroscopia de IV-FTIR com o intuito de detetar algumas diferenças nas bandas características de alcenos conjugados (ligações C=C), as quais se situam à volta dos 1600  $\text{cm}^{-1}$ . A análise de FTIR foi realizada nos provetes nos quais foram determinadas as cores iniciais. Restringiu-se esta técnica aos provetes de PVC branco e aditivados com IL e com TNZ, dada a complexidade de análise de resultados através desta técnica em matrizes poliméricas e a disponibilidade limitada do aparelho.

A técnica de FTIR foi realizada utilizando duas técnicas diferentes: pastilha de KBr e Refletância Total Atenuada (ATR). Como se pode constatar através da Figura 4.18. a) a técnica mais apropriada foi a técnica de ATR, uma vez que os picos apresentam uma maior intensidade e uma melhor resolução. A banda que aparece a cerca de  $3400\text{ cm}^{-1}$  no espectro de FTIR utilizando pastilha de KBr é relativa à deformação angular de OH (proveniente da humidade adquirida pela pastilha de KBr). Na Figura 4.18. encontram-se representados os diferentes espectros de infravermelho obtidos.



**Figura 4.18.** Espectros de IV normalizados obtidos para os provetes de PVC: a) Espectros obtidos por pastilha de KBr e por técnica de refletância total atenuada para o PVC aditivado com 250 ppm de IL; b) Espectros obtidos por refletância total atenuada para o branco, o PVC aditivado com TNZ e IL (ambos com concentrações de 250 ppm).

A Tabela 4.4. é uma tabela de apoio aos espectros, onde se encontram os comprimentos de onda dos picos que aparecem nos espectros, os quais apresentam concordância com os picos identificados noutros trabalhos (Rajendrana and Sivakumar, 2008, Pandi and Jayaraman, 2001, Xiao et al., 2008).



**Tabela 4.4.** Bandas de absorção de diferentes grupos funcionais presentes nos provetes de PVC (adaptado de (Rajendrana and Sivakumar, 2008, Xiao et al., 2008, Pandi and Jayaraman, 2001) ).

Picos	Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos funcionais	Tipo de vibração
A	3400	O-H	Deformação angular
B	1625	-C=C-	Estiramento
C	2966	-CH <sub>2</sub> - e -CH-	Deformação axial
D	1737	C=O	Estiramento
E	1470; 1436	-CH <sub>2</sub> -	Deformação angular
F	1250	-CHCl-	Deformação angular
G	1239; 1172	C-O	
H	964	-CH=CH-	Deformação para fora do plano
I	680; 621	-CCl-	Deformação axial

Como se pode verificar através da Figura 4.18. b), não se deteta qualquer diferença entre os espectros de infravermelhos dos diferentes provetes. A análise dos espectros de FTIR dos vários provetes permitiu observar a presença das bandas características do polímero (Nandini et al., 1994, Reyes, 1989): a banda a  $1250 \text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação angular simétrica fora do plano de CH-Cl e duas bandas, uma a  $680 \text{ cm}^{-1}$  e outra a  $621 \text{ cm}^{-1}$ , referentes à deformação axial da ligação C-Cl. O espectro de FTIR também permitiu detetar as seguintes bandas: a banda referente à deformação axial de C-H a aproximadamente a  $2966 \text{ cm}^{-1}$ ; a banda referente ao estiramento do grupo C=O de ésteres, os quais poderão ser insaturados, a aproximadamente  $1737 \text{ cm}^{-1}$ ; a banda correspondente ao estiramento do grupo C-O de ésteres insaturados, a aproximadamente  $1172 \text{ cm}^{-1}$ ; e a banda correspondente à deformação C=C para fora do plano, a aproximadamente  $964 \text{ cm}^{-1}$ . Apesar da banda característica da elongação C=C (a cerca de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) não ser detetada nos espectros em modo de ATR tal como seria de esperar, tendo em conta os resultados obtidos da cor inicial e de UV-VIS, tal poderá ser devido ao modo de aquisição dos espectros. Como no modo de ATR o feixe de luz incide apenas à superfície da amostra, a orientação dos dipolos interage com o feixe e isso poderá impedir a deteção da banda correspondente à elongação C=C, a cerca de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . No entanto, após a análise do espectro de FTIR obtido através da pastilha de KBr, verificou-se de facto a existência dessa banda a cerca de  $1625 \text{ cm}^{-1}$ , embora que com uma intensidade reduzida, tal como pode ser observado através da Figura 4.18.a).

Embora os resultados de FTIR apontem para a ocorrência de desidrocloração com formação de ligações duplas em todas as amostras, uma vez que esta técnica foi realizada em modo qualitativo, não é possível avaliar diferenças entre os teores de polienos nas várias amostras pelo que os resultados obtidos foram inconclusivos.

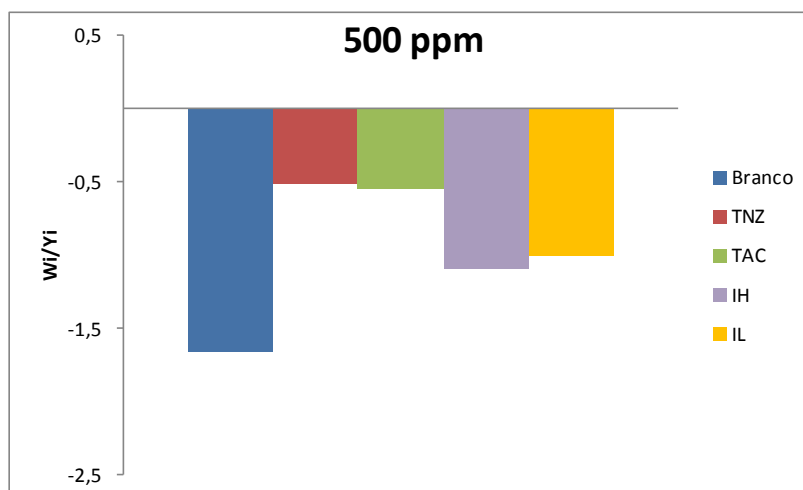
### 4.3. Avaliação da estabilidade térmica do PVC S700

Após a avaliação da estabilidade térmica das diferentes amostras de PVC S1200, foram selecionados os (co)estabilizantes mais promissores (TNZ, TAC, IL e IH) e procedeu-se à avaliação do seu efeito de (co)estabilização para o *grade* S700.

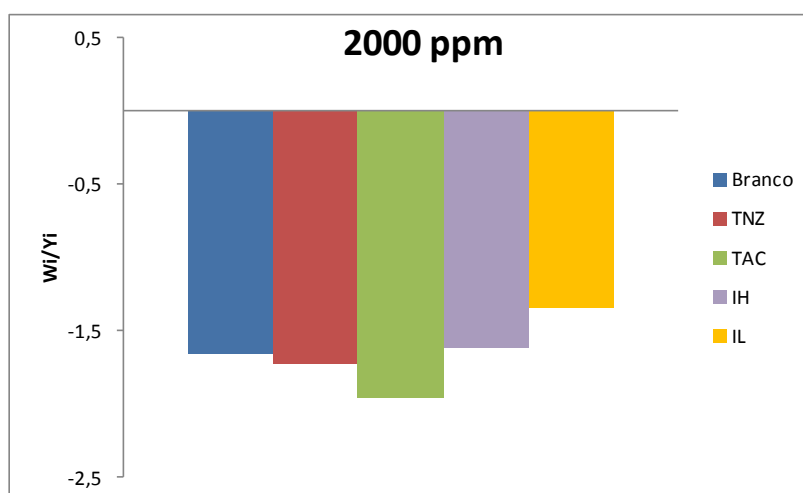
#### 4.3.1. Determinação da cor inicial e da estabilidade térmica

Para o processamento do PVC do *grade* S700 é utilizada uma formulação diferente da utilizada para o *grade* S1200. Uma grande diferença entre ambas é que a formulação do S700 não contém plastificante (contrariamente à formulação do S1200), existindo, deste modo, uma maior dificuldade no seu processamento. Assim sendo, as condições de processamento diferem das condições do *grade* S1200, nomeadamente a temperatura de processamento. A temperatura de processamento do PVC S700 é mais elevada do que a temperatura de processamento do PVC S1200 (capítulo III). Por esse mesmo motivo, o polímero poderá sofrer uma maior degradação térmica e consequentemente uma maior formação de sistemas conjugados. Como referido anteriormente no capítulo II, o PVC é um termoplástico termosensível devido à presença de defeitos estruturais formados durante o processo de polimerização por radicais livres e à presença de cloros lábeis existentes na sua cadeia polimérica. Deste modo, o PVC torna-se mais suscetível de sofrer degradação com o aumento da temperatura aplicada no seu processamento. Uma maior temperatura de processamento traduz-se numa maior velocidade de desidrocloração e consequente maior formação de polienos, acelerando a formação do complexo de zinco, “Zinc  $\pi$ -Complex”, sendo a formação deste complexo evidenciada pelo abrupto escurecimento do PVC. Assim, tendo em conta as diferenças das formulações utilizadas bem como as condições de processamento, não é objetivo de trabalho a comparação entre os dois tipos de *grade*.

Devido à utilização de elevadas temperaturas de processamento, a cor inicial do polímero S700 é de tal forma afetada que o índice de brancura assume valores negativos, e consequentemente o rácio  $W_i/Y_i$  também. Nas Figuras 4.19. e 4.20. encontram-se representados os rácios  $W_i/Y_i$  para as amostras de PVC aditivado com os vários aditivos nas concentrações de 500 e 2000 ppm, respetivamente.



**Figura 4.19.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  para as aditivações de 500 ppm e para o branco.



**Figura 4.20.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  para as aditivações de 2000 ppm e para o branco.

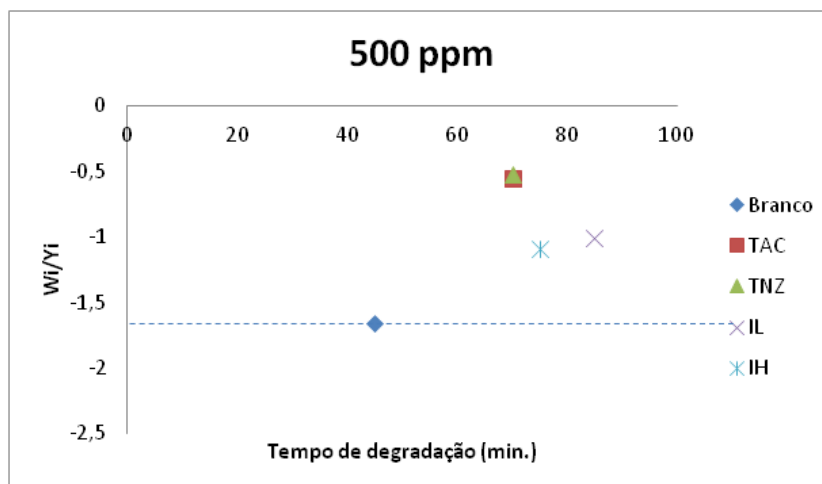
Através da Figura 4.19. pode observar-se que para a concentração de aditivo de 500 ppm, a cor inicial do polímero melhorou drasticamente com a incorporação de qualquer um dos aditivos no PVC relativamente ao PVC não aditivado. É notável que os aditivos que conferiram uma melhor cor inicial (menor amarelecimento) ao PVC foram o TNZ e o TAC, uma vez que o rácio  $W_i/Y_i$  é menor (relembra-se que a definição de  $W_i/Y_i$  se encontra na secção 3.1.4.). No entanto, quando se aumenta a gama de concentração dos aditivos para os 2000 ppm, verifica-se que existe um detrimento da cor inicial, especialmente acentuado para o TNZ e para o TAC. Estes dois aditivos conferem ao PVC uma cor inicial igual ou inferior à do polímero não aditivado. Tal como sucedido

para o PVC S1200, verifica-se que existe uma correlação entre a cor inicial do polímero e a concentração de aditivo.

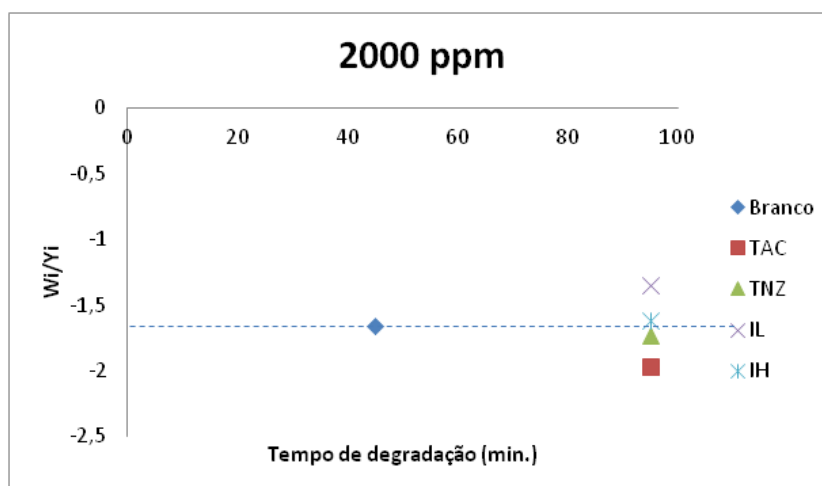
**Tabela 4.5.** Tempos de degradação do branco e das amostras de PVC preparadas com diferentes aditivos em duas concentrações (500 e 2000 ppm).

		Tempo de degradação (min)		
Concentração de aditivo (ppm)		0 (Branco)	500	2000
S700	IH	45	75	>95
	IL		85	>95
	TNZ		70	>95
	TAC		70	>95

Relativamente aos tempos de degradação apresentados na Tabela 4.5. é possível observar que para as aditivações de 500 ppm todos os aditivos aumentaram o tempo de degradação do polímero, relativamente ao branco. Constata-se também, para essa mesma concentração, que o IL foi o aditivo que mais atrasou a degradação térmica do PVC, aumentando o tempo de degradação em cerca de 50% comparativamente ao branco. Para a concentração de 2000 ppm, todos os aditivos contribuíram para o aumento do tempo de degradação, para valores superiores a 95 minutos. Embora, os tempos de degradação para a concentração de 2000 ppm tenham sido muito elevados, tendo em conta os resultados obtidos anteriormente para o *grade* S1200, sabe-se que existe um compromisso entre a concentração de aditivo e a cor inicial. Assim, seguidamente, nas Figuras 4.21. e 4.22. analisa-se o tempo de degradação em função da cor inicial (representada pelo rácio  $W_i/Y_i$ ) do PVC aditivado com os vários agentes para as concentrações de 500 e 2000 ppm, respetivamente.



**Figura 4.21.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  em função do tempo de degradação para os diferentes aditivos (concentração de aditivação no PVC de 500 ppm) e do branco.

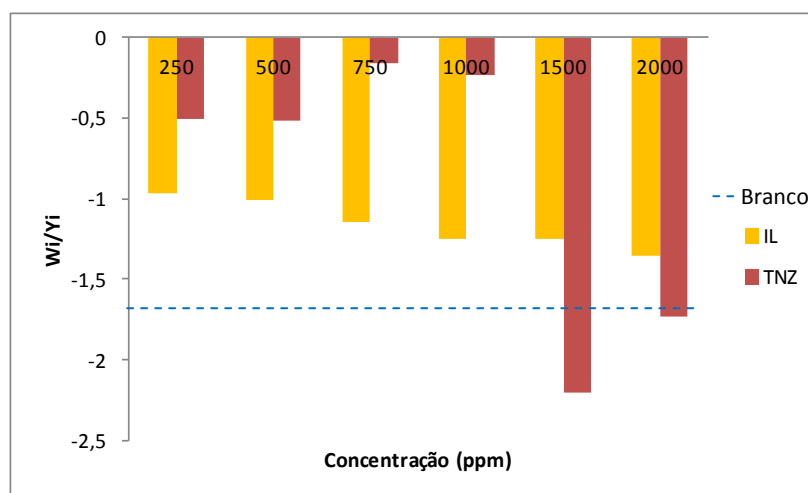


**Figura 4.22.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  em função do tempo de degradação para os diferentes aditivos (concentração de aditivação no PVC de 2000 ppm) e do branco.

Através das Figuras 4.21. e 4.22. conclui-se que o IL foi o aditivo que desempenhou um melhor papel a nível da estabilidade térmica do PVC, pois atrasou bastante a desidrocloração, e simultaneamente conferiu uma cor menos amarelada ao PVC, para ambas as concentrações. O TNZ e o TAC para as aditivações de 500 ppm foram os aditivos que melhoraram mais a cor inicial do polímero relativamente ao polímero não aditivado. No entanto, como já se tinha verificado para o caso do S1200, quando a sua concentração aumenta para 2000 ppm, o rácio da cor inicial do provete de PVC aditivado com estes dois compostos diminui bastante.

Em suma, o aditivo que apresentou um melhor desempenho no *grade* S700, para ambas as concentrações, foi o IL pois apesar de apresentar um tempo de degradação bastante superior ao polímero não aditivado, ainda melhorou a cor inicial deste. Embora o TAC e o TNZ apresentem um efeito muito similar na estabilidade térmica do PVC, para a concentração de 2000 ppm, o TNZ apresentou uma ligeira melhoria na cor inicial do polímero do que o TAC. Deste modo, resolveu-se efetuar um estudo mais detalhado para outras concentrações de IL e de TNZ.

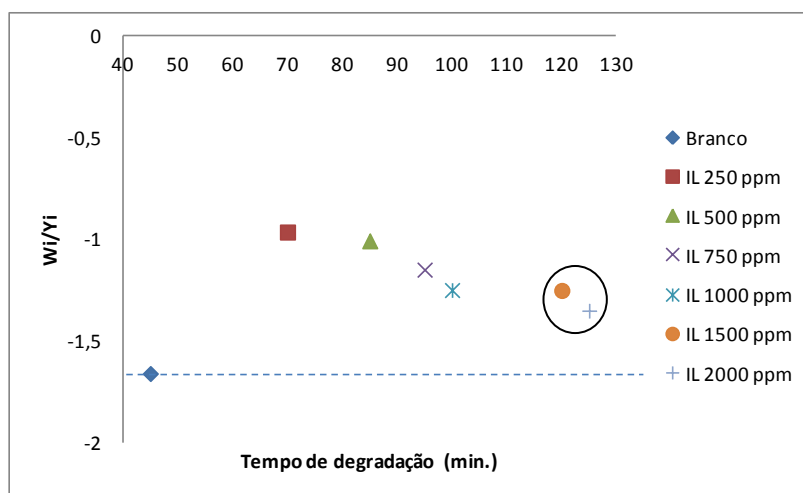
Na figura 4.23. encontram-se representados os rácios  $W_i/Y_i$  para as várias concentrações de aditivação de PVC com IL e TNZ.



**Figura 4.23.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  em função da concentração de aditivo.

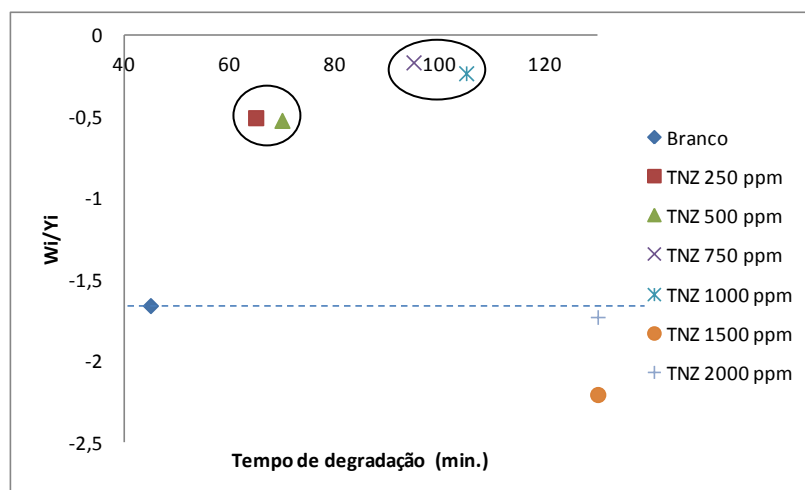
Através da Figura 4.23. verifica-se que o rácio  $W_i/Y_i$  do IL aumenta apenas ligeiramente com o aumento da sua concentração. Os valores de cor inicial mantêm-se praticamente dentro da mesma ordem de grandeza. Contrariamente, o TNZ assume valores de rácio  $W_i/Y_i$  semelhantes até à concentração de 1000 ppm e a partir desta concentração os valores de rácio  $W_i/Y_i$  diminuem abruptamente. A título informativo, para a concentração de 1000 ppm, o TNZ confere uma cor inicial ao PVC cerca de seis vezes superior à cor do PVC não aditivado (em termos relativos cerca de 85%) e cerca de cinco vezes à cor inicial da mesma dosagem de IL (em termos relativos cerca de 80%). O mesmo já tinha sido observado para o *grade* S1200, pelo que é possível constatar que existe uma correlação entre a cor inicial e a concentração de aditivo, isto é, existe uma concentração ótima para a qual a cor inicial do polímero é máxima, mas para valores superiores a essa concentração, a cor inicial do polímero é negativamente afetada.

Nas Figuras 4.24. e 4.25. encontram-se representados os rácios  $W_i/Y_i$  em função do tempo de degradação para as várias concentrações de IL e TNZ, respetivamente.



**Figura 4.24.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  em função do tempo de degradação para as diferentes concentrações de aditivo IL e do branco.

Através da Figura 4.24. é notório que as concentrações de IL que fornecem melhores resultados a nível da estabilidade térmica são 1500 e 2000 ppm. Para estes valores de concentração, o tempo de degradação sofre um aumento de cerca de 75 minutos e de cerca de 80 minutos, respetivamente, relativamente ao PVC não aditivado (o que representa, respectivamente, um incremento em termos relativos de 67% e 78% em relação ao branco). A cor inicial do polímero também sofre uma melhoria relativamente ao branco, embora não tão acentuada. Assim, estas duas concentrações exibiram os melhores resultados na estabilidade térmica do PVC, principalmente ao nível do atraso da reação de desidrocloração, atrasando o “Zinc Burning”.



**Figura 4.25.** Representação do rácio  $W_i/Y_i$  em função do tempo de degradação para as diferentes concentrações de aditivo TNZ e do branco.

Na figura 4.25., pode observar-se que as concentrações de TNZ de 250, 500, 750 e 1000 ppm exibem valores de cor inicial ao polímero da mesma ordem de grandeza, com uma melhoria da cor inicial do polímero não aditivado em mais de 75%. Mais uma vez, é possível constatar a drástica diminuição da cor inicial do polímero para as aditivações de 1500 e 2000 ppm. Relativamente aos tempos de degradação, como seria de esperar foram superiores para as concentrações de TNZ mais elevadas (1500 e 2000 ppm), no entanto para as concentrações de 750 e 1000 ppm, os tempos de degradação foram relativamente elevados (95 e 105, respetivamente). Embora, as amostras de PVC aditivados com as concentrações de 250 ppm e 500 ppm de TNZ não tenham obtido resultados tão bons ao nível do tempo de degradação quanto as amostras de PVC aditivados com as demais concentrações, houve também uma melhoria significativa: a aditivação de 250 ppm aumentou em 20 minutos o tempo de degradação em relação ao polímero não aditivado e a aditivação de 500 ppm aumentou-o em cerca de 25 minutos.

Para este *grade*, contrariamente ao S1200 (no qual a concentração de melhor desempenho era 500 ppm), as concentrações de TNZ que desempenharam um melhor comportamento de (co)estabilização do PVC são 750 e 1000 ppm, pois aumentam significativamente o tempo de degradação e, além disso, conferem uma melhoria notável em relação à cor inicial do polímero não aditivado.

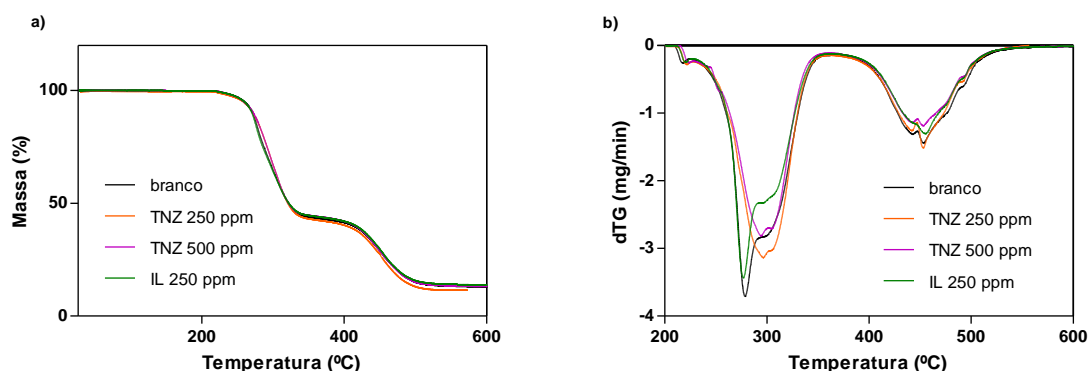


### 4.3.2. Métodos complementares

Tal como para o *grade* S1200, para as amostras de S700 foram também realizadas algumas análises na Universidade de Aveiro, tais como a Termogravimetria sob atmosfera de azoto (TG) e a Espectroscopia de Refletância Difusa (UV-VIS), de forma a complementar os resultados obtidos através dos métodos da determinação da cor inicial e do tempo de degradação. Neste *grade* de PVC não foi realizada a técnica de espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (IV-FTIR), uma vez que os resultados obtidos para o *grade* S1200 foram inconclusivos acerca do modo de ação dos (co)estabilizantes no PVC. As análises foram realizadas para as amostras de PVC aditivados com os aditivos mais promissores (TNZ e IL) na estabilização do PVC.

#### 4.3.2.1. Termogravimetria sob atmosfera de azoto (TG)

Nas Figuras 4.26. a) e b) são apresentados os termogramas e respetivas derivadas dos filmes de PVC sem (co)estabilizante (branco) e com (co)estabilizante (IL e TNZ) sob atmosfera de azoto para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.



**Figura 4.26.** Termogramas dos filmes de PVC obtidas em atmosfera de azoto, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min: a) branco e PVC aditivado com IL (250 ppm) e TNZ (250 e 500 ppm); b) derivadas obtidas através dos termogramas representados em a).

Como se pode verificar, os termogramas das diferentes amostras de PVC são praticamente coincidentes, tal como se tinha verificado para os filmes do *grade* S1200. No entanto, podemos comparar a estabilidade térmica dos diferentes filmes expostos às mesmas condições, através da derivada do termograma, a fim para visualizar algumas diferenças entre eles que não são visíveis nos termogramas. Como se pode observar através da Figura 4.26. b), na primeira etapa de degradação, o branco e o IL atingem uma maior velocidade de degradação, sendo a velocidade

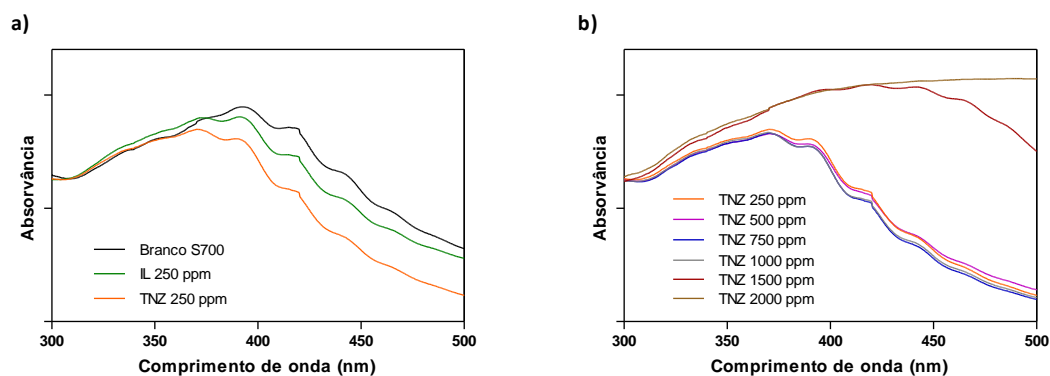
máxima de degradação do IL ligeiramente superior à do branco. Outra diferença que podemos observar é relativa à temperatura do início de perda de massa que para o branco e para o IL são de 209 e 211°C, respetivamente, sendo estas ligeiramente inferiores à do TNZ 250 ppm e do TNZ 500 ppm 213°C e 215°C, respetivamente. Relativamente à temperatura à qual termina a degradação não existe diferenciação entre os diferentes filmes, rondando os 350°C. Assim, a análise das derivadas dos termogramas das diferentes amostras sugerem que o IL e o TNZ seguem mecanismos diferentes na estabilização do polímero, pelo que seria uma mais valia a exploração da interação destes aditivos no PVC com recurso a análises complementares. Ainda através da Figura 4.26.b) é possível constatar que a amostra de PVC aditivado com 250 ppm de TNZ possui uma velocidade máxima de perda de massa superior à da amostra de PVC aditivado com 500 ppm. Estes dados sugerem que o aumento de concentração deste aditivo diminui a velocidade da reação de desidrocloração. Os resultados obtidos na determinação do tempo de degradação, apresentados na secção 4.3.1., encontram-se em concordância com o referido. Como anteriormente analisado, o tempo de degradação da amostra de PVC aditivado com 250 ppm de TNZ é apenas ligeiramente inferior (em 5 minutos) ao tempo de degradação da amostra de PVC aditivado de 500 ppm. Ora, através da Figura 4.26.b) observa-se que realmente existe uma diferença entre as velocidades máximas de perda de massa para estas duas amostras, não sendo essa diferença assim tão significativa. A velocidade máxima de perda de massa para a aditivação de 250 ppm é de 3,1 mg/min e para a aditivação de 500 ppm é de 2,8 mg/min, sugerindo que o aumento de concentração tenha diminuído ligeiramente a velocidade da reação de desidrocloração.

Na segunda etapa de degradação, designada de carbonização, não há diferenças significativas entre as curvas termogravimétricas derivadas, apresentando sensivelmente as mesmas velocidades de degradação, bem como temperaturas de início e fim de perda de massa.

#### **4.3.2.2. Refletância Difusa UV-VIS**

Os provetes do *grade* S700 foram também submetidos a ensaios de refletância difusa na gama do UV-VIS. Esta técnica foi restrita ao PVC aditivado com TNZ e IL bem como ao branco. Na Figura 4.27. a) apresentam-se os espectros de absorvência para as diferentes amostras de PVC aditivado com 250 ppm de IL e 250 ppm de TNZ e o espectro de absorvência do branco, enquanto na Figura

4.27. b) apresentam-se os espectros de absorvência para as amostras de PVC aditivados com diferentes concentrações de TNZ.



**Figura 4.27.** Espectros de absorvência UV-Vis para os diferentes provetes: a) Branco, PVC aditivado com 250 ppm de IL e provete de PVC aditivado com 250 ppm de TNZ; b) PVC aditivado com 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm de TNZ.

Na Figura 4.27. a) verifica-se uma maior absorvência do branco, seguido do IL 250 ppm e por último do TNZ 250 ppm. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos na determinação da cor inicial (secção 4.3.1.). Como podemos ver o branco é o que possui uma maior absorvência a maiores comprimentos de onda, o que significa que possui um maior número de ligações duplas. Este resultado reflete-se na cor amarela que este apresenta. Os provetes de PVC processados com IL 250 ppm e com TNZ 250 ppm apresentam valores de absorvência abaixo do branco, o que significa que estes (co)estabilizantes dificultam a formação de ligações duplas relativamente ao branco. Através dos resultados da cor inicial (secção 4.3.1.) o TNZ 250 ppm conferiu melhor cor ao provete de PVC do que o IL 250 ppm, sendo esses resultados concordantes com o espectro UV-VIS para os mesmos. Deve ainda ser referido que o TNZ 250 ppm apresenta uma menor absorvência do que o IL 250 ppm para comprimentos de onda maiores.

Numa visão geral da Figura 4.27. b), o TNZ 1500 ppm e o TNZ 2000 ppm são os mais se destacam, apresentando valores de absorvência muito elevados para qualquer comprimento de onda. Na secção 4.3.1. havia sido constatado que a partir da concentração de 1000 ppm de TNZ, a cor inicial do polímero diminuía drasticamente. Ora, este facto apresenta-se concordante com o espectro UV-VIS: para os provetes de PVC aditivado com as concentrações de 1500 ppm e de 2000 ppm aparecem a absorvências muito elevadas, pelo que o número de conjugações será também bastante elevado. Entre estes dois, ainda é possível visualizar que a partir de um determinado

comprimento de onda (cerca de 450 nm), o valor de absorvência do TNZ 1500 começa a diminuir enquanto o valor de absorvência do TNZ 2000 se mantém relativamente constante. Assim, pode afirmar-se que o PVC aditivado com TNZ 2000 possui um teor em sistemas conjugados superior ao PVC aditivado com TNZ 1500. Relativamente, às outras concentrações de TNZ (250,500,750,1000 ppm) pode observar-se que não há diferenças muito significativas nos respetivos valores de absorvência. No entanto, é possível verificar que o TNZ 750 ppm e o TNZ 1000 ppm são os que apresentam valores de absorvência ligeiramente mais baixos, o que sugere que possuam um menor teor em ligações duplas. O mesmo se verifica para o TNZ 250 ppm e 500 ppm, que apresentam valores semelhantes de absorvência para todos os comprimentos de onda. Isto significa que deverão possuir teores em sistemas conjugados também similares.

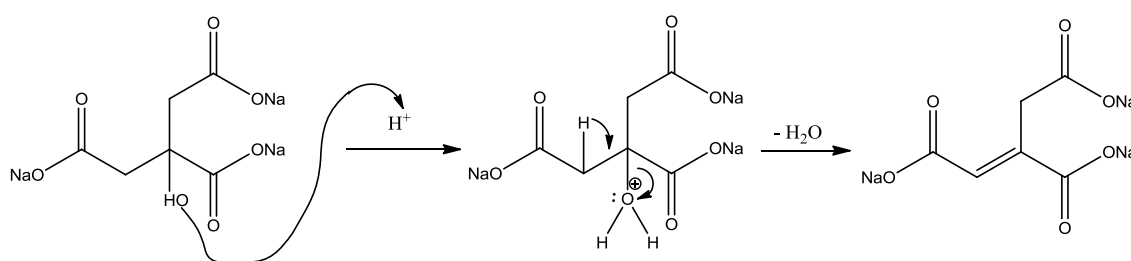
Em suma, verifica-se que os valores de absorvência para comprimentos de onda superiores e o consequente amarelecimento no PVC, devido à formação de sistemas conjugados, é decrescente na seguinte ordem: TNZ 2000 ppm > TNZ 1500 ppm > Branco > TNZ 250 ppm  $\approx$  TNZ 500 > TNZ 750 ppm  $\approx$  TNZ 1000 ppm. Estes resultados encontram-se em concordância com os resultados obtidos na determinação da cor inicial.

#### **4.4. Modos de ação do TNZ e do IL na estabilização do PVC**

Conforme analisado e discutido ao longo dos resultados experimentais, o TNZ e o IL foram os aditivos que apresentaram um efeito significativo na estabilidade térmica do PVC, quer para o *grade* S1200 quer para o S700. Desse modo, nesta secção é realizada uma abordagem aos possíveis modos de atuação destes aditivos na estabilização do PVC.

Relativamente ao TNZ para o *grade* S1200, a concentração de 500 ppm deste aditivo foi a que possuiu um maior efeito estabilizante, pois para além de prolongar significativamente o tempo de degradação, também conferiu uma ótima cor inicial ao PVC, melhorando em mais do dobro a sua cor inicial relativamente à cor do branco. Já para o *grade* S700, a concentração ótima de TNZ foi encontrada para 750 ppm. No entanto, como pudemos verificar para ambos os *grades*, para concentrações superiores a estas, a cor inicial do PVC é bastante afetada. Deste modo, de seguida é apresentada uma proposta do modo de atuação do TNZ no processo de estabilização do PVC.

Como podemos observar pela estrutura molecular do TNZ (Esquema 4.28.), este possui um álcool terciário na sua constituição. Este álcool na presença de um meio ácido (neste caso, devido à presença de HCl proveniente do processo de desidrocloreção) pode sofrer hidrólise e originar um cróforo (formação de uma dupla ligação entre dois grupos carbonilo) (Morrison and Boyd, 2005). Este grupo sendo um grupo cromóforo é responsável pela absorção de radiação UV, pelo que poderá eventualmente justificar o amarelecimento do PVC, com o aumento da concentração de TNZ, uma vez que à medida que a concentração de TNZ aumenta, maior é a concentração em sistemas conjugados e mais amarela é a cor do PVC (como comprovado pelo método da cor inicial e pela refletância difusa UV-VIS). A reação de eliminação do álcool terciário (Morrison and Boyd, 2005) presente na estrutura do TNZ encontra-se representada no Esquema 4.28.

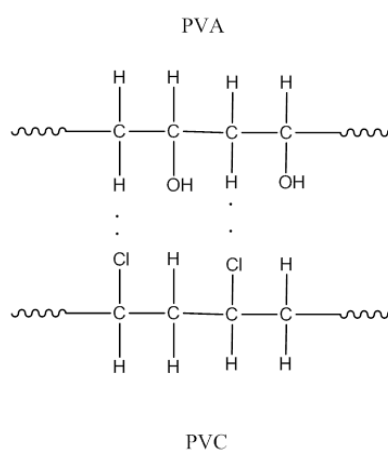


**Esquema 4.28.** Reação de eliminação do álcool terciário presente na estrutura do TNZ.

Por outro lado, o TNZ deverá intervir diretamente na cadeia polimérica, uma vez que, pela confirmação dos ensaios da determinação do tempo de degradação, o “Zinc Burning” foi atrasado. As análises termogravimétricas também indicaram que quanto maior é a concentração de TNZ no PVC, menor é a velocidade máxima de perda de massa, ou seja, menor é a velocidade de degradação do polímero. No entanto, as técnicas utilizadas neste estudo, nomeadamente a análise por FTIR, foram inconclusivas acerca do seu modo de atuação no processo de estabilização do PVC.

Relativamente aos PVAc, como já discutido, obtiveram-se bons resultados na estabilidade térmica nas amostras de PVC aditivadas com IL e IH para ambos os *grades*. Ambos os aditivos conferiram ao PVC tempos de degradação elevados e por sua vez conferiram também valores de cor inicial elevados. Porém, é de realçar que, em ambos os *grades*, o IL apresentou resultados ligeiramente superiores aos resultados obtidos para o IH, para os métodos de determinação da cor inicial e de determinação do tempo de degradação. Tal como para o TNZ, as técnicas de caracterização utilizadas foram inconclusivas e não permitiram prever o mecanismo de atuação do IL. No

entanto, o facto do IL (com grau de hidrólise 88%) se ter demonstrado ligeiramente superior ao IH (com grau de hidrólise 72,5%) no processo de estabilização do PVC, poderá estar relacionado com o seu maior teor em grupos hidroxilo. De facto, constatou-se que o IJ, PVAc com grau de hidrólise 45% testado como (co)estabilizante para o S1200, não apresentou um efeito significativo na estabilidade térmica do PVC. No entanto, embora através da técnica de caracterização por FTIR, não tenha sido possível obter qualquer evidência do modo de ação dos PVAc, as análises dos métodos da determinação da cor inicial e da determinação do tempo de degradação sugerem que os grupos hidroxilo tenham algum impacto na estabilização do PVC. Rodrigues (2007) propõe que exista uma interação entre o PVC e o PVAc através de pontes de hidrogénio, que faz com que o hidrogénio da cadeia de PVC não seja tão rapidamente libertado. Consequentemente o cloro não reage com o hidrogénio, inibindo a formação de HCl e de sistemas conjugados, atrasando, deste modo, a degradação térmica (Esquema 4.29.).



**Esquema 4.29.** Interação do PVA com o PVC através de pontes de hidrogénio (adaptado de Rodrigues 2007).

No entanto, esta proposta de interação dos PVAc com o PVC poderá ser questionável tendo em conta as diferenças das formulações utilizadas nos dois *grades*, nomeadamente o facto do grade S1200 possuir plastificante contrariamente ao *grade* S700, o qual não possui plastificante na sua formulação.

# **CAPÍTULO V**

## **CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO**

### **Resumo**

Neste capítulo é realizado um balanço dos resultados mais pertinentes obtidos e propostas algumas perspectivas de trabalho futuro.

## 5.1. Conclusão

A realização deste trabalho permitiu avaliar o comportamento de diferentes substâncias, com propriedades estabilizantes, na estabilidade térmica do PVC em formulações com estabilizantes de carboxilatos à base de cálcio-zinco. Através dos métodos internos da Cires, especificamente o método da determinação da cor inicial e o método da determinação do tempo de degradação, bem como das técnicas complementares realizadas na Universidade de Aveiro (termogravimetria, refletância UV-VIS e espectroscopia FTIR), verificou-se que a adição de certos aditivos ao PVC, especialmente o TNZ e o IL, permitiu um aumento significativo da estabilidade térmica do PVC. Estas duas substâncias revelaram-se eficazes num aumento bastante considerável do tempo de degradação, prevenindo ou atrasando o processo de desidrocloração e, simultaneamente, para determinadas concentrações destas substâncias no PVC, ainda conferiram excelentes resultados a nível da cor inicial do polímero. Embora ambos os aditivos (TNZ e IL) tenham possuído um efeito significativo na estabilidade térmica do PVC, o efeito mais notável na estabilidade térmica do PVC foi sem dúvida o do TNZ. Por seu turno, pode-se constatar que nem todas as substâncias testadas exibiram características (co)estabilizantes na formulação de PVC utilizada, como foi o caso do trihidroximetilpropano que não desempenhou qualquer papel de estabilidade no PVC.

Este trabalho permitiu também concluir que nem sempre a adição de concentrações elevadas de aditivo é favorável a um aumento da estabilidade térmica do polímero. O efeito (co)estabilizante não é diretamente proporcional ao aumento da concentração de aditivo no PVC. Verificou-se que existe uma correlação entre a cor inicial do polímero e a concentração de aditivo (co)estabilizante. Para o TNZ e para o TAC verificou-se que existe uma concentração ótima, isto é, uma concentração na qual o seu efeito é máximo na cor inicial do polímero e a partir dessa concentração a cor do polímero é significativamente afetada. A análise dos resultados obtidos através dos diferentes métodos e técnicas utilizados neste trabalho, permitiu concluir que para o *grade* S1200 a concentração ótima de TNZ foi de 500 ppm e para o *grade* S700 foi de 750 ppm. Embora para o IL não se verifique esse detrimento da cor inicial com o aumento da concentração, verificou-se que a concentração, que permitiu resultados superiores na estabilidade térmica do PVC, foi de 1500 ppm para ambos os *grades* de PVC.



## 5.2. Propostas de trabalho futuro

Apesar das técnicas complementares de análise terem permitido confirmar e de algum modo fundamentar os resultados obtidos utilizando os métodos internos da Cires, a informação obtida não permitiu obter qualquer evidência sobre os mecanismos envolvidos.

Como proposta de trabalho futuro propõe-se que seja avaliada a estabilidade térmica de composições de PVC nas quais o estearato de zinco seja substituído pelo TNZ. Por outro lado, seria igualmente útil o estudo do TNZ e do IL noutros sistemas estabilizantes, nomeadamente sistemas estabilizantes à base de estanho e bário.

Apesar de uma empresa possuir vários objetivos, para que uma empresa consiga sobreviver e permanecer no mercado industrial, o seu principal objetivo resume-se à produção com baixos custos, tentando obter o maior lucro possível. Anteriormente foi referido que o TNZ, de entre os aditivos testados neste trabalho, foi o aditivo que apresentou um melhor desempenho na estabilidade térmica do PVC. No entanto, embora o IL tenha apresentado um desempenho inferior ao TNZ, principalmente relativamente ao tempo de degradação, revelou-se o segundo aditivo com um melhor comportamento na estabilidade térmica do PVC. Assim sendo, e visto o preço comercial do TNZ ser o dobro do preço comercial do IL, seria da maior utilidade testar uma mistura entre estes dois aditivos, de forma a reduzir a concentração de TNZ, com a finalidade de obter um produto mais económico e com propriedades térmicas similares (a nível de cor inicial e do tempo de degradação) às encontradas para as amostras finais de TNZ.

No que concerne aos estudos dos mecanismos envolvidos, propõe-se que seja selecionado um sistema específico, por exemplo as composições de PVC com TNZ e IL nas diferentes concentrações de aditivação estudadas neste trabalho, e se proceda a um estudo sistemático recorrendo a técnicas de análise termogravimétrica acoplada a outra técnica como por exemplo infravermelho ou cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa, de modo a obter informação sobre os compostos intermediários envolvidos na degradação térmica.



# **CAPÍTULO VI**

## **BIBLIOGRAFIA**

### **Resumo**

Neste capítulo, encontra-se ordenada alfabeticamente toda a literatura consultada para a realização e concretização deste trabalho. Apresentam-se também os documentos digitais consultados, os quais se encontram ordenados numericamente, a fim de serem diferenciados da literatura.

## 6.1. Referências Bibliográficas

- ABBÅS, B. & SÖRVIK, E. 1980. Heat stabilizers for poly (vinyl chloride). I. Synergistic systems based on calcium/zinc stearate on calcium/zinc stearate. *Journal of Vinyl Technology*, 2, 87-94.
- ALVES, J. & JUNIOR, A. 2006. Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, 165-173.
- BACALOGULU, R., FISCH, M., KAUFHOLD, J. & SANDER, H. 2001. PVC Stabilizers. In: ZWEIFEL, H. (ed.) *Plastics Additives Handbook*. 5 ed. Munich, Germany.
- BALKÖSE, D., GÖKÇEL, H. & GÖKTEPE, S. 2001. Synergism of Ca/Zn soaps in poly(vinyl chloride) thermal stability. *European Polymer Journal*, 37, 1191-1197.
- BENAVIDES, R., EDGE, M., ALLEN, N., MELLOR, M., HARVEY, H. & G.SCHMETS 1996. The evaluation of an innovative costabiliser for poly(vinyl chloride) - II. Interactions between metal stearates and the costabiliser. *Polymer Degradation and Stability*, 53, 319-327.
- BENAVIDES, R., EDGE, M., ALLEN, N. & TÉLLEZ, M. 1998a. Stabilization of a Poly(vinyl chloride) with preheated metal stearates and costabilizers. II. Use a Polyol. *Journal of Applied Polymer Science*, 68.
- BENAVIDES, R., EDGE, M., ALLEN, N. & TÉLLEZ, M. 1998b. Stabilization of Poly(vinyl chloride) with preheated metal stearates and costabilizers. I. Use of a B-Diketone. *Journal of Applied Polymer Science*, 68.
- BENAVIDES, R., EDGE, M. & ALLEN, N. S. 1994. The mode of action of metal stearate stabilisers in poly(vinyl chloride). I. Influence of pre-heating on melt complexation. *Polymer Degradation and Stability*, 44, 375-378.
- BRIGGS, G. & WOOD, N. 1971. An investigation of mechanisms of synergistic interactions in PVC stabilization. *Journal of Applied Polymer Science*, 15, 25-37.
- BURGESS, R. 1982. *Manufacture and processing of PVC*, England, Applied Science Publisheres Ltd.
- CALLAPEZ, M. 2010. *História do PVC em Portugal. CIREs – Um caso de sucesso*, Lisboa, Lisboa Editora.
- CIREs. 2007. *A actividade da Cires e utilização de resinas de PVC. Companhia Industrial de Resinas Sintéticas*. Documento Interno.
- DARRICADES-ILAURO, MICHEL, A., GUYOT, A., WATON, H., PETIAUD, R. & PHAM, Q. 1986. High-Field 1H-NMR Study of Poly(Vinyl Chloride) Defects. *Journal of Macromolecular Science*, 23, 221-269.
- ENDO, K. 2002. Synthesis and structure of poly(vinyl chloride). *Progress in Polymer Science*, 27, 2021-2054.
- FOLARIN, O. & SADIKU, E. 2011. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review. *International Journal of the Physical Sciences*, 6, 4323-4330.

- GONZALEZ, N., MUGICA, A. & FERNANDEZ-BERRIDI, M. 2006. Application of high resolution thermogravimetry to the study of thermal stability of poly(vinyl chloride) resins. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 629-633.
- HIROHISA, I., MASANORI, I., YOSHINOBU, N. & TAKEO, I. 2003. Dispersibility of Macromolecular Polyols as Co-Stabilizer in Poly(vinyl Chloride) and their Stabilization Effect Combined with Synergetic Metal Soap. *Polymers & Polymer Composites*, 11.
- JENNINGS, T. & STARNES JR., W. 2005. *PVC stabilizers and lubricants*, Cincinnati, Hanser Gardner Publishers.
- JIMÉNEZ, A., IANNONI, A., TORRE, L. & KENNY, J. 2000. Kinetic modeling of the thermal degradation of stabilized PVC plastisols. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 61, 483-491.
- KUROISHI, A., QUEIROZ, M., ALMEIDA, M. & QUAST, L. 2012. Evaluation of honey crystallization from the colour and water activity parameters. *Brazilian Journal of Food Technollogy*, 15, 84-91.
- MARK, H. & BIKALES, M. 2003. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons.
- MIRANDA, R., YANG, J. & VASILE, C. 1999. Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study. *Polymer Degradation and Stability*, 64, 127-144.
- MOHAMED, R. R. 2008. N'-acryloyl benzhydrazide as a thermal stabilizer for rigid poly(vinyl chloride). *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 14, 184-190.
- MORRISON, R. & BOYD, R. 2005. *Química orgânica*, Copyright 1992, Prentice - Hall, Inc.
- NANDINI, C., SUDHAPADA, B., PALIT, S. & MAITI, M. 1994. A reexamination of the degradation of polyvinylchloride by thermal analysis. *Journal of Polymer Science*, 32, 1225-1236.
- PANDI, S. & JAYARAMAN, D. 2001. Studies on photoconductivity of C60 and C60-doped poly(vinylchloride). *Materials Chemistry and Physics*, 71, 314-317.
- PATRICK, S. 2005. *Practical Guide to Polyvinyl Chloride*, Rapra Technology Limited.
- PAUWELS, K. 2004. *New aspects of the suspension polymerization of vinyl chloride in relation to the low thermal stability of poly(vinyl chloride)*. Tese de Doutorado, University of Groningen.
- PURMOVÁ, J. 2007. *Effect of the modification of the polymer-rich phase composition on the formation of structural defects in radical suspension PVC*. Tese de Doutorado, University of Groningen.
- RAJENDRANA, S. & SIVAKUMAR, P. 2008. An investigation of PVdF/PVC-based blend electrolytes with EC/PC as plasticizers in lithium battery applications. *Physica B*, 403, 509-516.
- REYES, V. 1989. *Degradação térmica do Poli (Cloro de Vinila) PVC*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.

- RODOLFO, A. & MEI, L. 2007. Mechanisms of PVC thermal degradation and stabilization: a review. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, 17, 263-275.
- RODRIGUES, J. 2007. *Optimização das condições de fabrico de polímeros termoplásticos*. Projeto de Licenciatura, Universidade de Coimbra.
- SAUERWEIN, R. 2008. New mineral additive for heat stabilisation of PVC. *Plastics, Rubber and Composites*, 37, 453-458.
- SHASHOUA, Y. R. 2003. Effect of indoor climate on the rate and degradation mechanism of plasticized poly (vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 81, 29-36.
- ŠIMON, P. 1992. Kinetics of polymer degradation involving the splitting off of small molecules: Part 7—Thermooxidative dehydrochlorination of PVC. *Polymer Degradation and Stability*, 36, 85-89.
- STARNES JR, W. 2002. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Progress in Polymer Science*, 27, 2133-2170.
- STARNES, W. H. 2012. How and to What Extent Are Free Radicals Involved in the Nonoxidative Thermal Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride)? *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 18, 71-75.
- STARNS, W. & EDELSON, D. 1979. Mechanistic aspects of the behavior of molybdenum(VI) oxide as a fire-retardant additive for poly(vinyl chloride). An interpretive review. *Macromolecules*, 12, 797-802.
- STEENWIJK, J., ES, D., HAVEREN, J., GEUS, J. & JENNESKENS, L. 2006. The effect of (natural) polyols on the initial colour of heavy metal- and zinc-free poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2233-2240.
- STEVENS, M. 1999. *Polymer Chemistry - An introduction*, New York, Oxford, Oxford University Press.
- TOMÁS, A. 2009. *Polimerização de Cloreto de Vinilo em fase dispersa: Desenvolvimento e Caracterização de novos produtos e Optimização do Processo*. Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra.
- VASCONCELLOS, D., CORRÊA, P., JÚNIOR, P., BAPTESTINI, F. & CAMPOS, S. 22 a 25 de Agosto de 2011. Utilização do índice de amarelecimento como fator qualitativo em grãos de café armazenados. *VII Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil*. Araxá - MG.
- WILKES, C. E., SUMMERS, J. W., DANIELS, C. A. & BERARD, M. T. 2005. *PVC Handbook*, Hanser.
- WIRTH, H. & ANDREAS, H. 1977. The stabilization of PVC against heat and light. *Pure & Applied Chemistry*, 49, 627-648.
- XIAO, X., ZENG, Z. & XIAO, S. 2008. Behavior and products of mechano-chemical dechlorination of polyvinyl chloride and poly(vinylidene chloride). *Journal of Hazardous Materials*, 151, 118-124.

- XIE, L., LI, D. & ZHANG, J. 2013. The Effect of Pentaerythritol-Aluminum on the Thermal Stability of Rigid Poly(vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 3704-3709.
- XIE, T., HAMIELEC, A., WOOD, P. & WOODS, D. 1991. Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: mechanism, kinetics and modelling. *Polymer*, 32, 537-557.
- ZHAO, X. & COURTNEY, J. 2009. *Update on Medical Plasticised Pvc*, iSmithers Rapra Publishing.
- ZWIFEL, H., MAIER, R. & SCHILLER, M. 2009. *Plastics Additives Handbook*, Hanser.

## 6.2. Documentos digitais

- [1] IHS Chemical: Polyvinyl Chloride Resins. [Citado em Janeiro de 2014]; Disponível em <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/polyvinyl-chloride-resins.aspx>.
- [2] Vinnolit - Kunststoffe international 10/2013: Polyvinyl Chloride. [Citado em Janeiro de 2014]; Disponível em <http://www.vinnolit.de/vinnolit.nsf/id/kunststoffentwicklung-pvc-market-en/>.
- [3] PVC: Making possibilities together. [Citado em Janeiro de 2014], disponível em <http://www.pvc.org/en>.
- [4] Wikipédia – A enciclopédia livre: Lista de aditivos alimentares. [Citado em Fevereiro de 2014]; disponível em [http://pt.wikipedia.org/wiki/Anexo:Lista\\_de\\_aditivos\\_alimentares#Emulsionantes.2C\\_estabilizadores.2C\\_espessantes\\_e\\_gelificantes](http://pt.wikipedia.org/wiki/Anexo:Lista_de_aditivos_alimentares#Emulsionantes.2C_estabilizadores.2C_espessantes_e_gelificantes).
- [5] European Commission Enterprise and Industry: Guide to application of the machinery directive 2006/42/EC. [Citado em Maio de 2014]; Disponível em [http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/mechanical/files/machinery/guide-appl-2006-42-ec-2nd-201006\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/mechanical/files/machinery/guide-appl-2006-42-ec-2nd-201006_en.pdf).
- [6] Jornal Oficial da União Europeia – Regulamentos: Regulamento (UE) N.º 10/2011 da comissão de 14 de Janeiro de 2011 relativo aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos. [Citado em Fevereiro de 2014]; Disponível em <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:012:0001:0089:PT:PDF>.





# APÊNDICES

## Apêndice A – Lista de aditivos encontrados na literatura

Na Tabela 7.1. são referidas as várias substâncias encontradas na bibliografia que foram utilizadas como substâncias estabilizantes e os respectivos resultados obtidos na estabilidade térmica do PVC.

**Tabela 7.1.** Diferentes substâncias com propriedades estabilizantes encontrados na literatura, respectivos resultados na estabilidade térmica do PVC e respectivas referências bibliográficas.

Família de substâncias com propriedades estabilizantes	Substâncias	Resultados de estabilidade térmica		Ref.
		Cor inicial	Tempo de degradação	
PVA (álcoois polivinílicos)	PVA-05 ( $\bar{P}_n$ :500, VC: 98.5mol%)	A descoloração foi atrasada com a diminuição do grau de polimerização. Melhores resultados de coestabilizantes segundo a ordem: PVA-05 > PVA-14 > PVA-25 * <sub>5</sub>	-	(Hirohisa et al., 2003)
	PVA-14 ( $\bar{P}_n$ :1400, VC: 99.0mol%)			
	PVA-26 ( $\bar{P}_n$ :2600, VC: 99.4mol%)			
EVOH (álcoois etileno vinílicos)	EVOH-L-56 (baixo grau de polimerização; VC:56mol%; Soarnol A4412)	O efeito de coestabilizante foi afetado com a dispersão. A dispersão melhora com a diminuição do grão de polimerização	-	(Hirohisa et al., 2003)
	EVOH-H-56 (alto grau de polimerização; VC:56mol%; Soarnol AT4403)			
	EVOH-L-71 (baixo grau de polimerização; VC:71mol%; Soarnol D2908)			
	EVOH-H-71 (alto grau de polimerização; VC:71mol%; Soarnol DT2903)			
Ésteres Polióis	Pentaeritritol	Houve aumento significativo do tempo de degradação, com a desvantagem de originar grandes quantidades de polienos e, consequentemente originou a descoloração		(Hirohisa et al., 2003);(Abbås and Sörvik, 1980)
	Dipentaeritritol	Não apresentou uma melhoria significativa na cor	Aumentou significativamente o tempo de	(Abbås and

		inicial	degradação	Sörvik, 1980)
	Alumínio-Pentaeritritol	Boa cor inicial	Elevado tempo de degradação (alta eficiência em retardar a liberação de HCl do PVC a 180°C)	(Xie et al., 2013)
	Sorbitol	Apresentou uma leve melhoria na cor inicial	Apresentou um tempo de degradação elevado	(Abbås and Sörvik, 1980);(Hirohisa et al., 2003)* <sub>1</sub> ;(Steenwijk et al., 2006)
	Sorbitan (1,4-anidrosorbitol)	Melhorou a cor inicial (demonstrou-se superior ao sorbitol)	* <sub>4</sub>	(Steenwijk et al., 2006)
	Manitol	Apresentou uma leve melhoria na cor inicial	Apresentou um tempo de degradação elevado	(Abbås and Sörvik, 1980);(Steenwijk et al., 2006)
	Galactitol	Melhorou a cor inicial (o seu desempenho foi superior ao Sorbitol e ao Manitol)	Melhorou o tempo de degradação	(Steenwijk et al., 2006)
	Glicerol	Melhorou imenso a cor inicial	Aumentou o tempo de degradação	(Steenwijk et al., 2006)
	Trihidroximetilpropano	Excelente cor inicial e melhoria da transparência	Aumentou o tempo de degradação	(Abbås and Sörvik, 1980);(Steenwijk et al., 2006)
	Ditrihidroximetilpropano	Excelente cor inicial e melhoria da transparência	Aumentou o tempo de degradação	(Abbås and Sörvik, 1980)
	1,3-propanodiol	Melhorou significativamente a cor inicial	* <sub>4</sub>	(Steenwijk et al., 2006)
	1,3-butanodiol	Não teve influência na cor inicial	* <sub>4</sub>	(Steenwijk et al., 2006)
	1,4-butanodiol	Melhorou significativamente a cor inicial contrariamente ao seu isômero 1,3-butanediol	* <sub>4</sub>	(Steenwijk et al., 2006)
	1,6-hexanodiol	Melhorou a cor inicial	* <sub>4</sub>	(Steenwijk et al., 2006)

	1,2,6-hexanotriol	Melhorou a cor inicial (superior ao 1,6-hexanediol e ao sorbitol)	* <sub>4</sub>	(Steenwijk et al., 2006)
	EDTA	-	Ineficaz	(Abbås and Sörvik, 1980)
	Mesoeritritol	Melhorou a cor inicial	Aumentou o tempo de degradação	(Hirohisa et al., 2003)* <sub>1</sub> ; (Steenwijk et al., 2006)* <sub>4</sub>
	Dimetilglioxima	-	Ineficaz	(Abbås and Sörvik, 1980)
<b>Fosfitos Orgânicos</b>	Fosfito de trioctilo	-	Não melhorou o tempo de degradação	(Wirth and Andreas, 1977)
	Fosfito de dihexilofenilo	-	Aumentou o tempo de degradação, verificando-se um atraso na reação de desidrocloração	(Wirth and Andreas, 1977)
	Fosfito de difenilohexilo	-	Melhorou o tempo de degradação, inibindo a desidrocloração (aumento maior do tempo de degradação do que o Dihexylphenyl phosphite)	(Wirth and Andreas, 1977)
	Tris-(nonilfenil) fosfito	Não teve qualquer influência na cor	Apresentou um elevado tempo de degradação	(Abbås and Sörvik, 1980)
<b>Aminas e amidas Aromáticas</b>	2-Fenilindol	Melhorou a cor inicial	Aumentou o tempo de degradação	(Abbås and Sörvik, 1980, Wirth and Andreas, 1977)
	N'-Acrilol Benzohidrazida (ABH)	Boa cor inicial	Apresentou um elevado tempo de degradação* <sub>3</sub>	(Mohamed, 2008)
	Hydrotalcite (HYDT)	Boa cor inicial	Aumentou o tempo de degradação	(Sauerwein, 2008)
	Cálcio-alumínio-hidroxilo-carbonato (CAHC)	Boa cor inicial (a descoloração foi significativamente retardada em comparação com HYDT).	Aumentou o tempo de degradação	(Sauerwein, 2008)
<b>Cetonas</b>	NPAPD (tricetona)	Excelente cor inicial (inibe a descloração durante a degradação)	Reduziu o tempo de degradação	(Benavides et al., 1996)
	DHA (tricetona)	Melhorou a cor inicial	Reduziu o tempo de degradação	(Benavides et al., 1996)
	DBM (B-dicetona)	Melhorou a cor inicial	Reduziu o tempo de degradação* <sub>2</sub>	(Benavides et al., 1998b, Benavides

				et al., 1996)
--	--	--	--	---------------

\*<sub>1</sub>O efeito de coestabilizante foi mais notável na seguinte ordem: sorbitol > mesoeritrol > pentaeritrol, pois este efeito está relacionado com o teor em grupos hidroxilo, e o sorbitol é o que possui um maior teor. Apesar do mesoeritrol e do pentaeritrol possuírem o mesmo número de grupos hidroxilo, o mesoeritrol revelou-se mais eficaz na estabilidade térmica do que o pentaeritrol. Este fato está relacionado com a dispersão, o sorbitol e o mesoeritrol possuem uma melhor dispersão do que o pentaeritrol, uma vez que os seus p.f. são mais baixos do que a temperatura de mistura (150°C). P.F.(sorbitol)=111°C; P.F.(mesoeritrol)=122°C; P.F.(pentaeritrol)=238°C (Hirohisa et al., 2003).

\*<sub>2</sub>Embora os tempos de degradação tenham sido reduzidos, o pré-aquecimento do estearato de zinco aumentou os tempos de degradação comparativamente com o estearato de zinco sem pré-aquecimento (Benavides et al., 1998b).

\*<sub>3</sub>A ABH-Ni<sup>2+</sup> (complexada com Ni<sup>2+</sup>) exibe ainda um maior tempo de degradação bem como uma menor descoloração. A ABH foi estudada como estabilizante térmico e como coestabilizante de estabilizantes cálcio-zinco e também como coestabilizante de estabilizante DBLC (Dibasic Lead Carbonate) (Mohamed, 2008).

\*<sub>4</sub> Testes com o 3-cloro-1,2-propanediol demonstraram que os produtos scavengers de HCl formados pela reação de grupos hidroxilo primários com HCl, não libertaram significativamente HCl sob as condições aplicadas no processamento de PVC. Deste modo, os polióis naturais não conduzem a uma má cor inicial em sistemas não metálicos e livres de zinco (Steenwijk et al., 2006).

\*<sub>5</sub> A dispersão das substâncias no PVC está intimamente relacionada com o efeito de coestabilização. Hirohisa et al. (2003) verificaram que com o aumento da dispersão das partículas das substâncias estabilizantes no PVC ocorria diminuição na descoloração. Assim sendo, quanto menor o grau de polimerização dos PVA's maior será a sua dispersão no PVC e menor será a descoloração (Hirohisa et al., 2003).

## Apêndice B – Avaliação das condições experimentais para o método de determinação da cor inicial

No âmbito deste trabalho, uma vez que um dos parâmetros de avaliação da estabilidade térmica consistiu na determinação da cor inicial, foi efetuada uma avaliação das condições experimentais deste método. Uma vez que o método da determinação da cor inicial para o *grade* S1200 já se encontrava implementado, apenas foi verificada a sua reprodutibilidade e a exatidão. É de salientar que o branco utilizado na obtenção da reprodutibilidade deste método se trata de uma amostra de PVC após o processo de *stripping* e de secagem de uma unidade de produção de PVC em suspensão da Cires, LDA.. Os resultados obtidos foram sempre validados com uma amostra de referência fornecida pela Cires. Na Tabela 7.2. encontram-se os resultados da determinação da cor inicial para as várias réplicas.

**Tabela 7.2.** Determinação da cor inicial da amostra de referência e das várias réplicas utilizando a formulação Cires para o S1200.

	S1200 Formulação Cires										
	Referência	Branco	Réplica branco 1	Réplica branco 2	Réplica branco 3	Réplica branco 4	Média branco	Mediana	Desvio padrão	Variância	Int. Confiança
L*	90,52	92,10	92,26	91,96	92,16	91,88	91,81	92,10	0,1527	0,02332	0,1339
a*	-0,4200	-1,050	-1,020	-0,9700	-0,9800	-0,8900	-0,8883	-0,9800	0,06058	0,003670	0,05310
b*	9,240	11,06	10,71	10,78	10,59	10,53	10,49	10,71	0,2070	0,04283	0,1814
WI	33,68	29,25	31,31	30,18	31,62	31,15	31,20	31,15	0,9739	0,9485	0,8536
YI	17,41	19,90	19,28	19,50	19,11	19,13	19,06	19,28	0,3279	0,1075	0,2874

No caso do *grade S700*, o método de determinação da cor inicial ainda não se encontrava implementado. Assim, tendo em conta as condições experimentais para a determinação da cor inicial do *grade S1200*, procedeu-se a uma série de ensaios, com a finalidade de ajustar as melhores condições de processamento, ou seja, de forma a obter melhores valores de índice de cor inicial e simultaneamente um bom processamento das amostras de PVC. Para tal, os parâmetros ajustados foram a temperatura da prensa, o tempo de pré-prensagem e o tempo de prensagem. Para o ajuste de temperatura foi utilizada a gama entre 150-180°C, tendo sido obtido um melhor processamento do PVC e melhores índices de cor inicial para a temperatura de 160°C. Relativamente aos tempos de pré-prensagem e prensagem, constatou-se que as melhores condições seriam o tempo até atingir a temperatura de 160°C ( $\approx 4$  minutos) e 4 minutos, respetivamente. Na Tabela 7.3. encontram-se os resultados da determinação da cor inicial para as várias réplicas, processadas de acordo com as condições referidas.










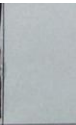
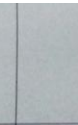












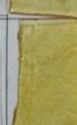









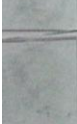
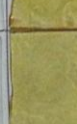









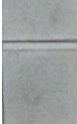
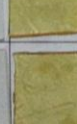




















**Tabela 7.3.** Determinação da cor inicial da amostra de referência e das várias réplicas utilizando a formulação Cires para o S700.

	S700 Formulação Cires										
	Referência	Branco	Réplica branco	Réplica branco 2	Réplica branco 3	Réplica branco 4	Média amostras	Mediana	Desvio padrão	Variância	Int. Confiança
L*	87,28	88,06	88,13	88,16	88,03	87,26	87,82	88,06	0,3771	0,1422	0,3305
a*	-2,250	-2,530	-2,540	-2,530	-2,530	-2,180	-2,427	-2,530	0,1577	0,02487	0,1382
b*	26,49	21,39	21,58	21,36	21,62	21,51	22,33	21,51	0,1143	0,0131	0,1002
WI	-58,39	-31,64	-32,36	-31,22	-32,86	-34,58	-36,84	-32,36	1,308	1,712	1,147
YI	45,44	37,02	37,31	36,95	37,41	37,76	38,65	37,31	0,3257	0,1061	0,2854

Através das Tabelas 7.2. e 7.3. é possível verificar que se obteve reprodutibilidade e exatidão nos diversos ensaios.

## Apêndice C – Avaliação das condições experimentais para o método de determinação do tempo de degradação

No âmbito deste trabalho, de modo a garantir reprodutibilidade e exatidão dos métodos e dos resultados obtidos, foi realizada também uma avaliação das condições experimentais do método da determinação do tempo de degradação, a partir de um universo de amostras limitado (cinco réplicas). Como referido no Apêndice B, o branco utilizado na obtenção da reprodutibilidade deste método trata-se de uma amostra de PVC após o processo de *stripping* e de secagem de uma unidade de produção de PVC em suspensão da Cires, LDA.. A Figura 7.1. e a Figura 7.2. ilustram o progresso da cor da amostra de referência e das réplicas de PVC S1200 e das réplicas de PVC S700, respetivamente.

		Tempo de degradação										
		0 min	60 min	70 min	80 min	85 min	90 min	95 min	100 min	105 min	110 min	115 min
Referência												
Branco												
Branco réplica 1												
Branco réplica 2												
Branco réplica 3												
Branco réplica 4												

**Figura 7.1.** Progresso da cor da amostra de referência e das várias réplicas de PVC S1200.



		Tempo de degradação							
		0 min	40 min	45 min	50 min	55 min	60 min	65 min	70 min
Referência		1	1	1	1	1	1		
Branco		2	2	2	2				
Branco réplica 1		3	3	3	3				
Branco réplica 2		4	4	4	4				
Branco réplica 3		5	5	5	5				
Branco réplica 4		6	6	6	6				

**Figura 7.2.** Progresso da cor da amostra de referência e das várias réplicas de PVC S700.

Através das Figuras 7.1. e 7.2. verifica-se que o tempo de degradação da amostra de S1200 e da amostra de S700 é cerca de 105 minutos e 50 minutos, respetivamente.

## Apêndice D – Determinação da cor inicial de PVC da produção da Cires, LDA. e de empresas da concorrência

Neste trabalho foi também realizado um estudo de comparação entre os índices de cor inicial de amostras similares de PVC da produção Cires e da produção de empresas da concorrência. Nas Tabelas 7.4. e 7.5. encontram-se os resultados da determinação da cor inicial para as amostras de PVC flexível e para o PVC rígido, respetivamente.

**Tabela 7.4.** Determinação da Cor inicial para o S1200 e para o S70-16 (Shin-Etsu).

	<b>S1200 (Cires)</b>	<b>S70-16 (Shin-Etsu)</b>
<b>L*</b>	91,81	90,79
<b>a*</b>	-0,8883	-0,6800
<b>b*</b>	10,49	12,02

<b>WI</b>	31,20	21,22
<b>YI</b>	19,06	22,12

**Tabela 7.5.** Determinação da Cor inicial para o S700, S58-02 (Shin-Etsu) e Solvin 258 RR (concorrência).

	<b>S700 (Cires)</b>	<b>S58-02 (Shin-Etsu)</b>	<b>Solvin 258 RB (concorrência)</b>
<b>L*</b>	87,82	79,66	83,53
<b>a*</b>	-2,427	5,220	1,340
<b>b*</b>	22,33	49,59	38,34

<b>WI</b>	-36,84	-188,0	-125,5
<b>YI</b>	38,65	85,92	66,76

Através das tabelas acima encontradas pode constatar-se que, para ambos os *grades*, o PVC da produção da Cires, para a formulação utilizada, apresenta índices de cor inicial superiores (maior índice de brancura e menor índice de amarelecimento) a qualquer uma das amostras de PVC da concorrência.

